

(19) 日本国特許庁 (J P) . .

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66779

(P2001-66779A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数6	O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願平11-243346

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

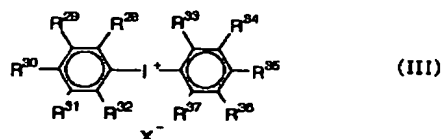
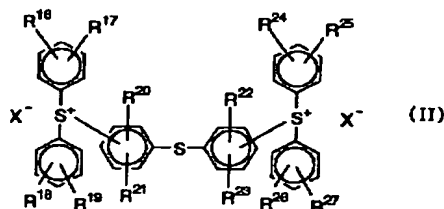
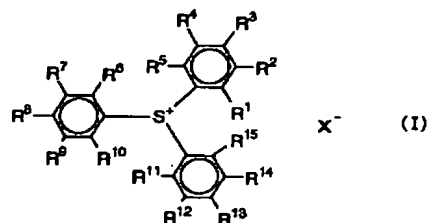
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 現像欠陥やラインエッジラフネスが良好なポジ型感光性組成物を得る。

【解決手段】 (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する般式 (I) ~ (III) の化合物の少なくとも一種 (但し、 $R^1 \sim R^{16}$ の少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ の少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ の少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基)、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂及び(c) 塩基性含窒素化合物を含有するするポジ型感光性組成物。

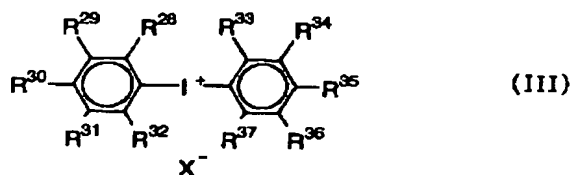
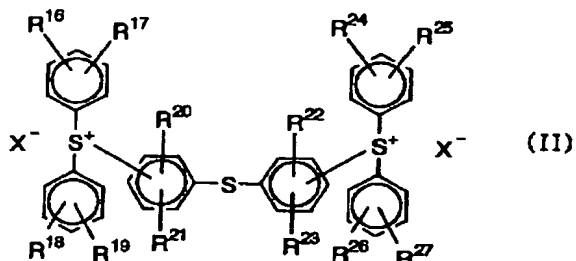
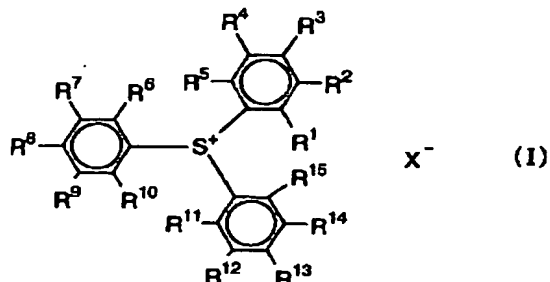
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物の少なくとも一種、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂、及び(c) 塩基性含窒素化合物、を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^{37}$ は水素原子、直鎖、分岐、環状アルキル基、直鎖、分岐、環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R^{38}$ 基を表す。 R^{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基である。 X^- は分岐または環状の炭素数8個以上のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖、分岐または環状の炭素数4~7のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、若しくは直鎖、分岐または環状の炭素数1~3のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。あるいはエステル基、 $R^{39}-CO-$ 基、 $R^{40}-CONH-$ 基、 $R^{41}-NH-$ 基、 $R^{42}-OCONH-$ 基、 $R^{43}-NHCOO-$ 基、 $R^{44}-NH$

$CONH-$ 基、 $R^{45}-NHCSN-$ 基、 $R^{46}-SO_2NH-$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。 $R^{39} \sim R^{46}$ は直鎖、分岐もしくは環状アルキル基またはアリール基を表す。)

【請求項2】 一般式 (1) ~ (3) で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基であり、かつ該ヒドロキシ基の両隣接位が水素原子でないことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

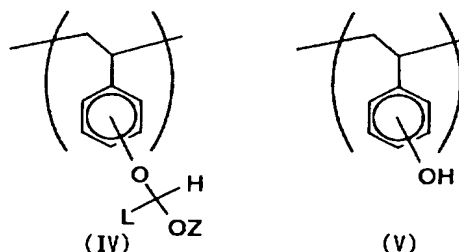
【請求項3】 (d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を、更に含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項4】 (a) 請求項1記載の活性光線の照射により酸を発生する一般式 (I) ~ (III) で表される化合物の少なくとも一種、(c) 塩基性含窒素化合物、

(d) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(e) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項5】 (b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、下記一般式 (IV) 及び (V) から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【化2】



(上記式中、 L は、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。 Z は、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。また Z と L が結合して5又は6員環を形成してもよい。)

【請求項6】 (b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、請求項5記載の一般式 (IV) 及び (V) から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であって、且つ Z が置換されたアルキル基又は置換されたアラルキ

ル基であることを特徴とする請求項5記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の2種ある。

【0003】ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0004】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0005】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に

級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。

【0006】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0007】特開平63-149640号公報には平版印刷版の露光後の感度安定化のためにアミン化合物を添加することが提案されている。しかしながら、アミン化合物を添加すると、露光により発生した酸の一部がアミンにより失活し、感度が低下してしまうといった問題があった。また、欧州特許公開EP-A-0795786には特定の光酸発生剤を用い、アミンとして4-ジメチルアミノピリジンを添加して線幅変化抑制を提案しているが、従来のアミン化合物では十分な線幅変化抑制効果を得るようにアミンを添加すると、感度低下が起こってしまっていた。また、解像力についても十分なレベルとはいえなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像欠陥が良好であり、ラインエッジラフネスも良好なポジ型感光性組成物を提供することである。

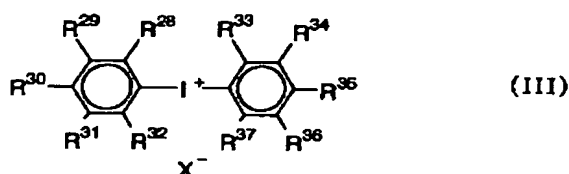
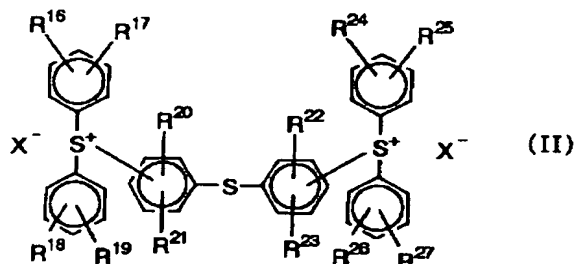
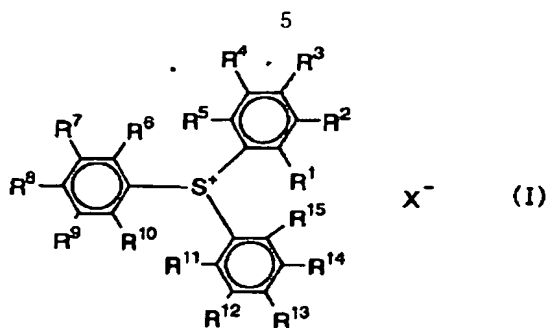
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成によって達成された。

(1) (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂、及び(c) 塩基性含窒素化合物、を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0010】

【化3】



【0011】(式中、 $R^1 \sim R^{37}$ は水素原子、直鎖、分岐、環状アルキル基、直鎖、分岐、環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R^{38}$ 基を表す。 R^{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 $R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基である。、 X^- は分岐または環状の炭素数8個以上のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖、分岐または環状の炭素数4～7のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、若しくは直鎖、分岐または環状の炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。あるいはエステル基、 $R^{39}-CO-$ 基、 $R^{40}-CONH-$ 基、 $R^{41}-NH-$ 基、 $R^{42}-OCONH-$ 基、 $R^{43}-NHCOO-$ 基、 $R^{44}-NHCONH-$ 基、 $R^{45}-NHCSN-$ 基、 $R^{46}-SO_2NH-$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。 $R^{39} \sim R^{46}$ は直鎖、分岐もしくは環状アルキル基またはアリール基を表す。)

【0012】(2)一般式(1)～(3)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つ、 R

$R^{16} \sim R^{27}$ のうちの少なくとも1つ及び $R^{28} \sim R^{37}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基であり、かつ該ヒドロキシ基の両隣接位が水素原子でないことを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性組成物。

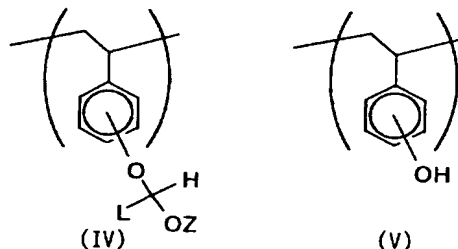
【0013】(3)(d)酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を、更に含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

10 【0014】(4)(a)上記の活性光線の照射により酸を発生する一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種、(c)塩基性含窒素化合物、(d)酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(e)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

20 【0015】(5)(b)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、下記一般式(IV)及び(V)から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0016】

【化4】



【0017】(上記式中、 L は、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。 Z は、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。また Z と L が結合して5又は6員環を形成してもよい。)

40 【0018】(6)(b)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂が、上記一般式(IV)及び(V)から選択される少なくとも1つの繰り返し構造単位を含む樹脂であって、且つ Z が置換されたアルキル基又は置換されたアラルキル基であることを特徴とする上記(5)に記載のポジ型感光性組成物。

【0019】本発明のポジ型感光性組成物は、活性光線の照射により酸を発生する化合物として、上記一般式(I)～(III)で表される化合物を用いることにより、現像欠陥が良好で、更にエッジラフネスが良好な化学増幅型レジストにおいて、添加量を増やして線幅を

改良しても感度の低下を起こすという問題が解決され、優れたレジストパターンが得られた。

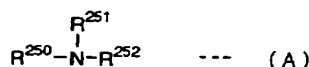
【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型感光性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

【0021】〔I〕塩基性含窒素化合物（（c）成分）本発明で用いることのできる好ましい塩基性含窒素化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物であり、好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0022】

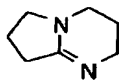
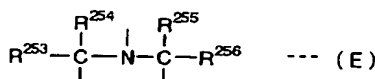
【化5】



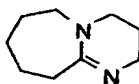
【0023】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】

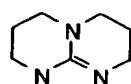
【化6】



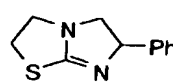
(VI-1)



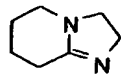
(VI-2)



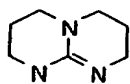
(VI-3)



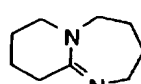
(VI-4)



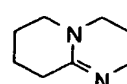
(VI-5)



(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)

【0030】上記の中でも、1，8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1，5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エンが特に好ましい。

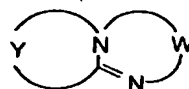
【0031】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換

【0025】（式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す）

【0026】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物である。窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（VI）で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化7】



(VI)

【0028】式（VI）中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式（VI）で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0029】

【化8】

もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジ

ン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0032】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2- (アミノメチル) ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N- (2-アミノエチル) ピペラジン、N- (2-アミノエチル) ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1- (2-アミノエチル) ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2- (アミノメチル) -5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N- (2-アミノエチル) モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0033】本発明で用いられる塩基性含窒素化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。塩基性含窒素化合物の使用量は、感光性組成物 (溶媒を除く) 100重量部に対し、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。この範囲において、感度の低下や露光部の現像性の悪化などを生じることなく、本発明の効果を有効に発揮できる。

【0034】【II】活性光線の照射により酸を発生する一般式 (I) ~ (III) で表される化合物 (a) 成分)

前記一般式 (I) ~ (III) における、 $R^1 \sim R^{46}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。 $R^1 \sim R^{47}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ

基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 $R^1 \sim R^{47}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子を挙げることができる。 $R^{38} \sim R^{46}$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、碘素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0035】ヒドロキシ基あるいはアルコキシ基は、一般式 (I)、(II)、(III) 中のどの位置に置換されても有用であるが、例えば一つの芳香環に一つ置換されていることが好ましく、その位置は他の結合位 (例えばスルホニウム塩のSカチオンとの結合位) から離れていることが好ましい。また、一つの構造中においては、多くのヒドロキシ基やアルコキシ基を導入するとアルカリ溶液への浸透性が高くなってしまうため、一つ又は二つの導入が好ましい。また、ヒドロキシ基の導入はその構造によってはアルカリ溶液への浸透性が過多となってしまうがその隣接位に置換基を導入することによって、アルカリ溶液への浸透性を制御することができ、好ましい。

【0036】本発明で使用される一般式 (I) ~ (III) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状、分岐状、または環状の炭素数1~3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。あるいはエステル基、 $R^{38} - CO -$ 基、 $R^{39} - CONH -$ 基、 $R^{40} - NH -$ 基、 $R^{41} - OCONH -$ 基、 $R^{42} - NHCOO -$ 基、 $R^{43} - NHCONH -$ 基、 $R^{44} - NHCSN -$ 基、 $R^{45} - SO_2NH -$ 基およびニトロ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸またアンアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。

【0037】これにより露光後発生する酸 (上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸) の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好

ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡張性の差異はより顕著になる。

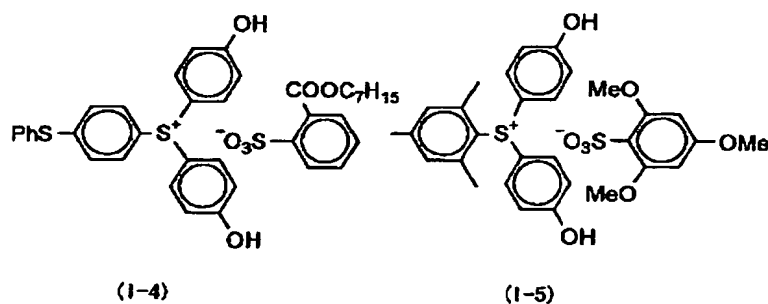
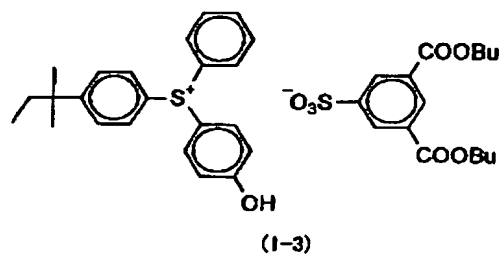
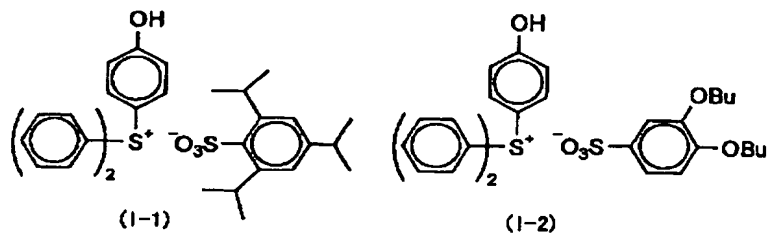
【0038】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ*

*基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1～3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1～3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0039】また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、炭素数6～10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

【化9】

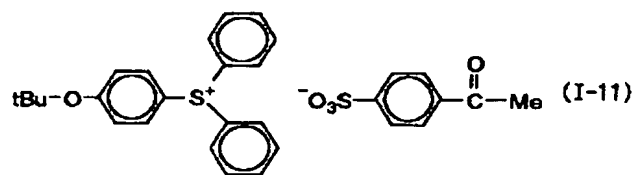
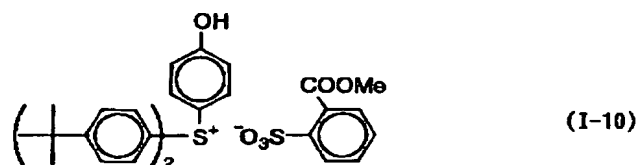
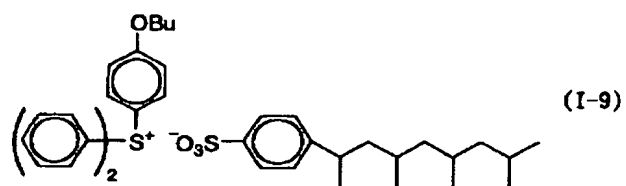
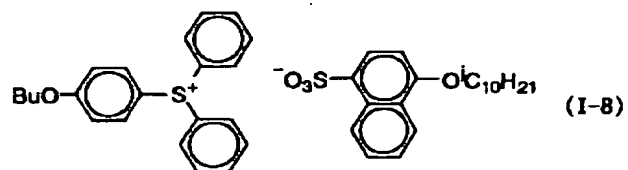
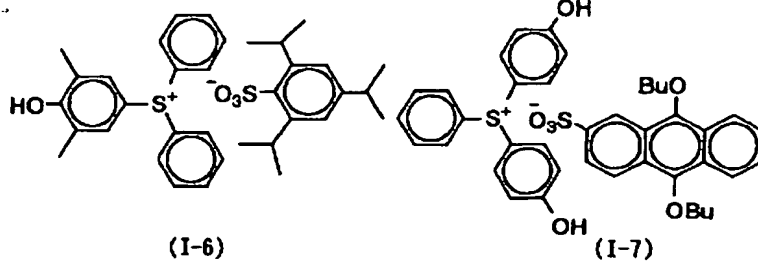


【0041】

【化10】

13

14

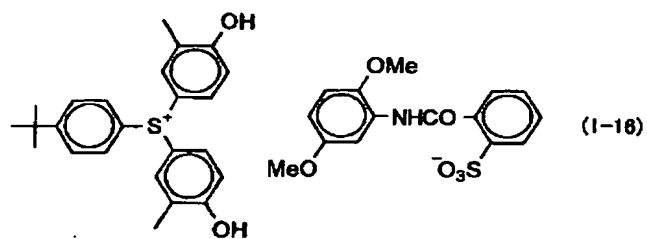
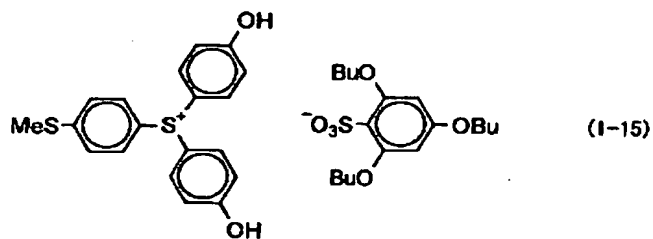
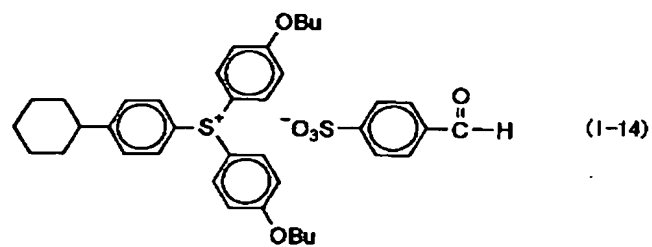
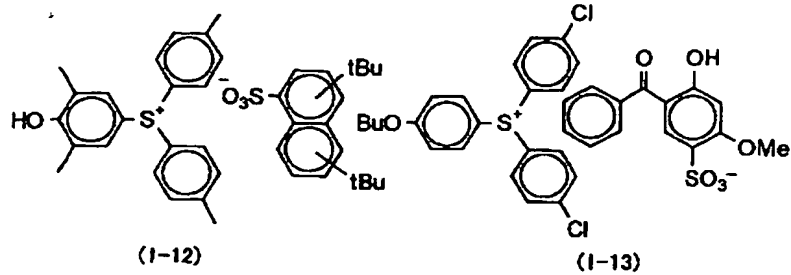


【0042】

【化11】

15

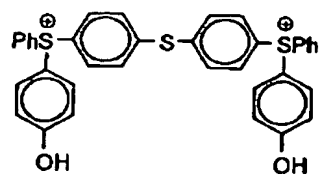
16



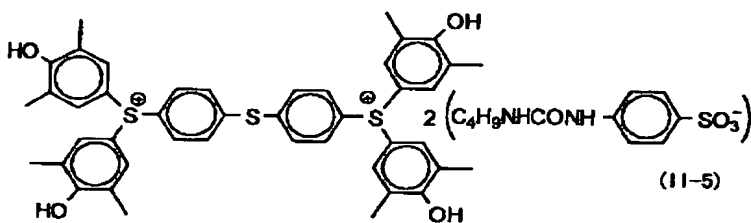
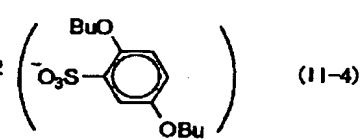
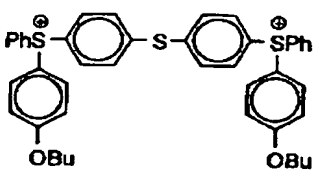
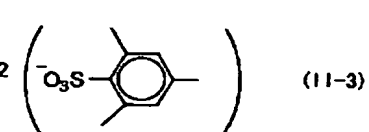
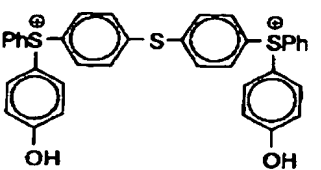
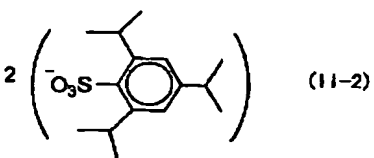
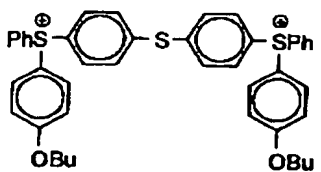
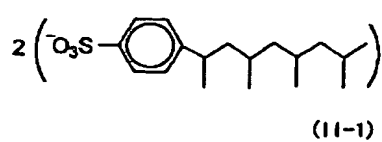
【0043】

30 【化12】

17



18

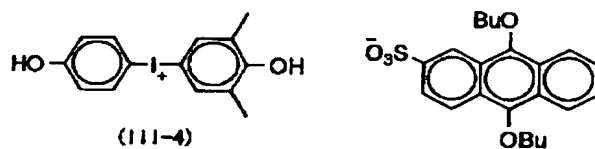
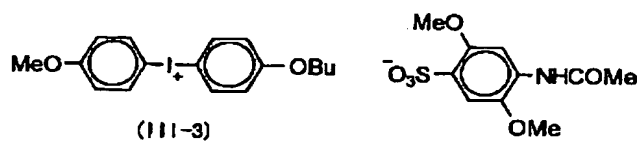
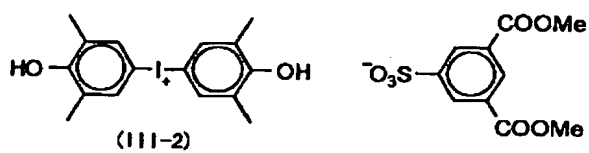
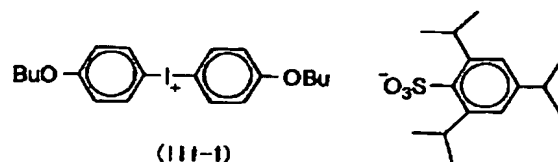
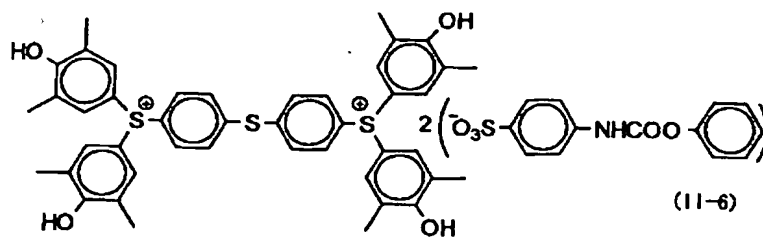


【0044】

30 【化13】

19

20

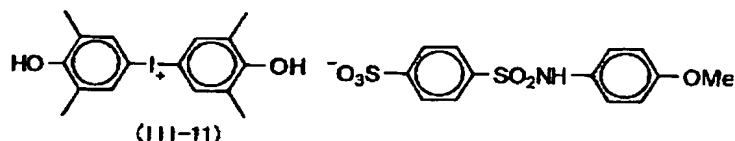
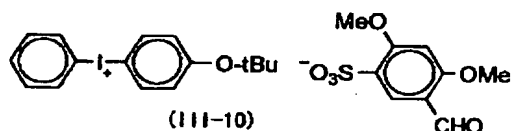
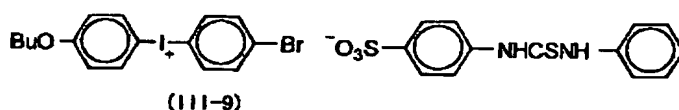
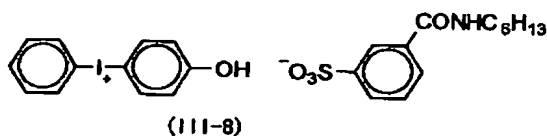
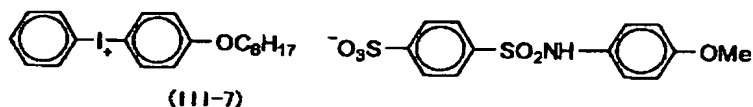
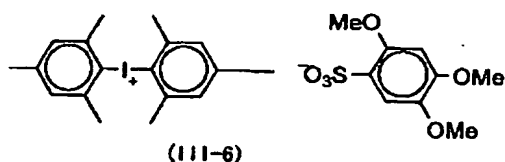
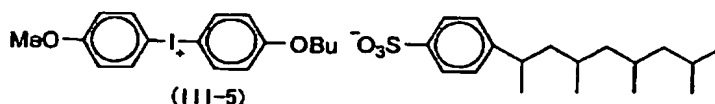


【0045】

30 【化14】

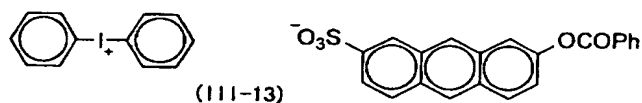
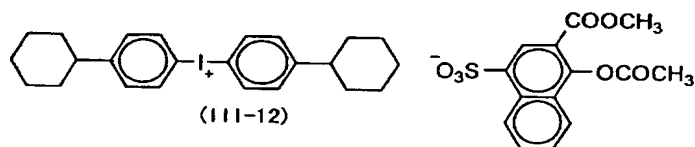
21

22



【0046】

* * 【化15】



【0047】上記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。上記(a)成分、すなわち一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。(a)成分、すなわち一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)で表される化合物の感光性組成物中の含量は、感光性組成物の固形

分に対し、0.1~20重量%が適当であり、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0048】[III](a')その他の併用しうる光酸発生化合物

本発明の感光性組成物において、酸を発生する上記

(a)成分以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物(以下、「(a')成分」ともいう)を併用してもよい。(a)成分と併用しうる(a')成分の含有量は、使用する全光酸発生剤の70重量%未満が好ましく、より好ましくは60重量%未満、更に好ましくは50重量%未満である。

【0049】そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0050】たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (197

5)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0051】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0052】更にV. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47)4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

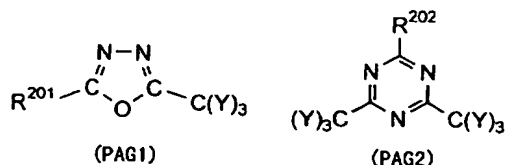
【0053】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0054】

【化16】

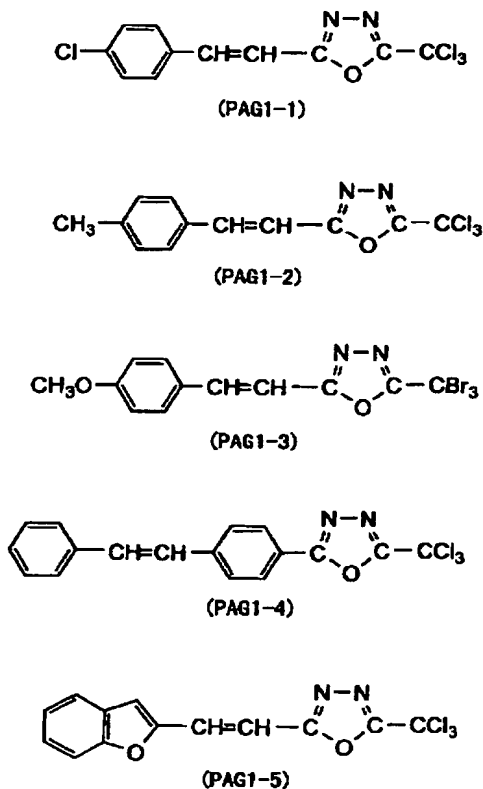
25



【0055】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定され 10
るものではない。

【0056】

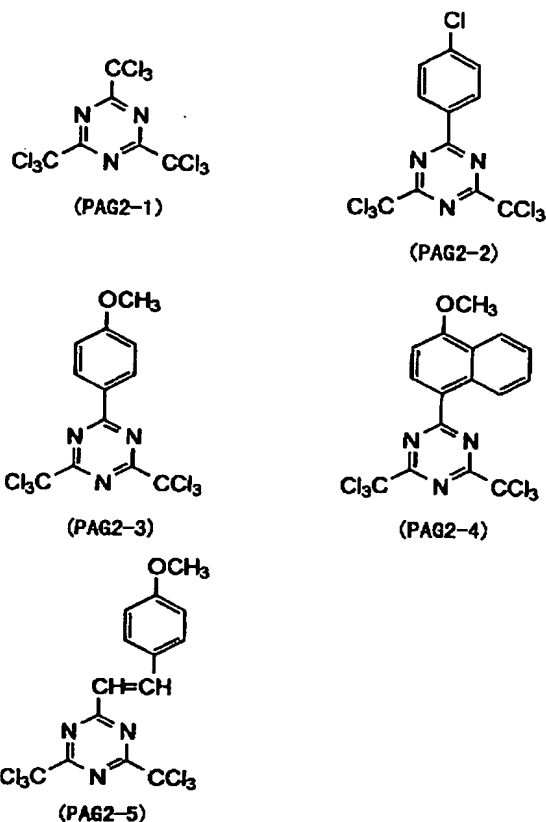
【化17】



【0057】

【化18】

26



20

【0058】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0059】

【化19】

30



【0060】ここで Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

40 【0061】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0062】 Z^- は対アニオンを示し、例えばB

50 F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 Si

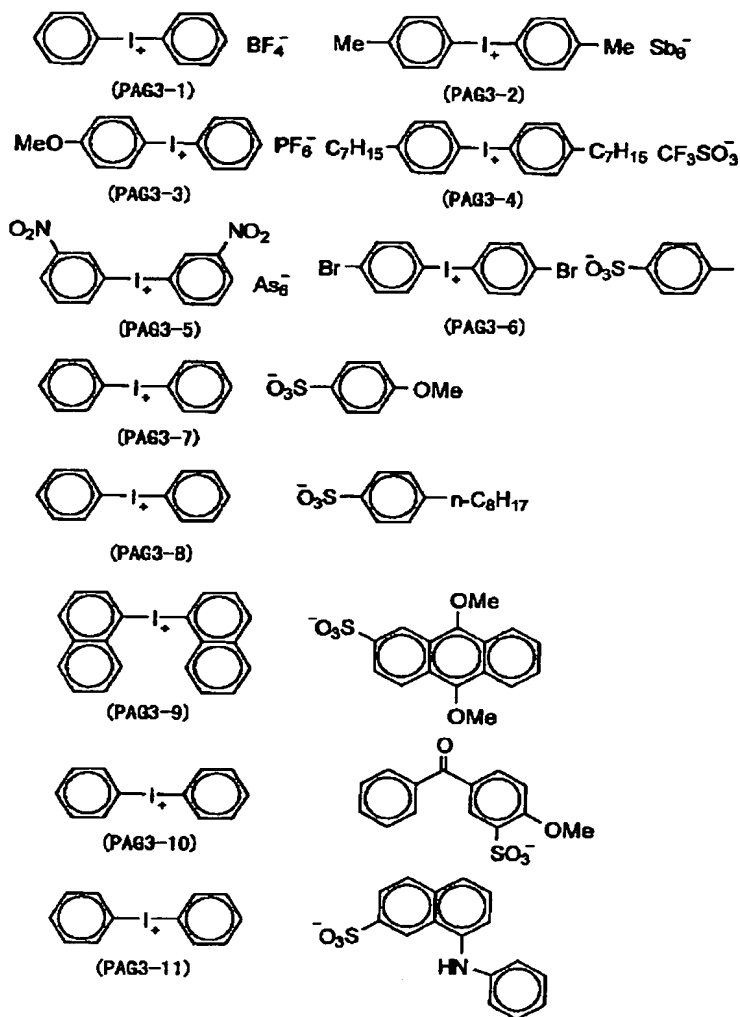
F_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸 アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

*【0063】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2つ 及び $A r^1$ 、 $A r^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0064】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

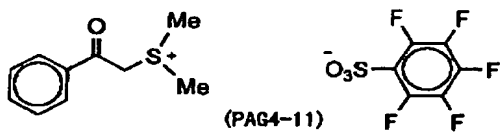
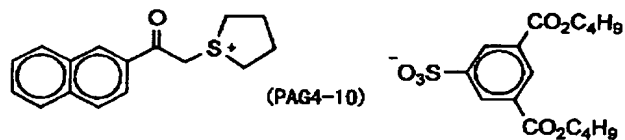
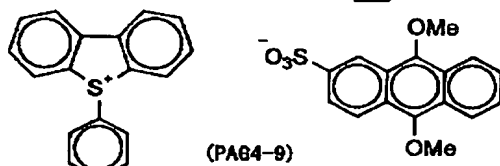
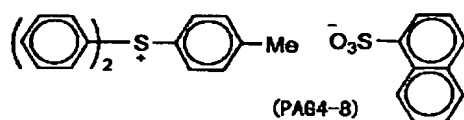
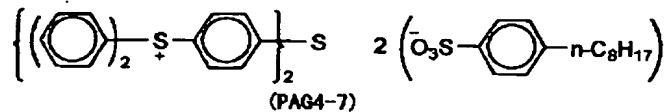
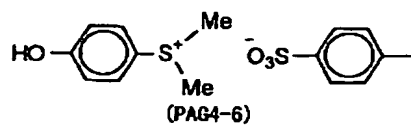
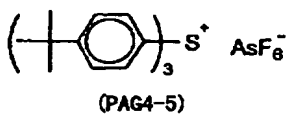
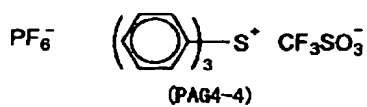
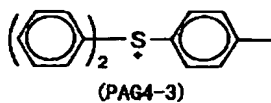
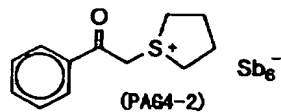
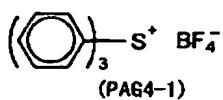
【0065】

* 【化 20】



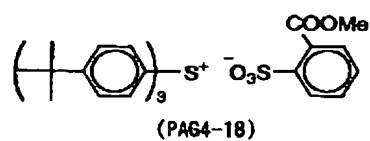
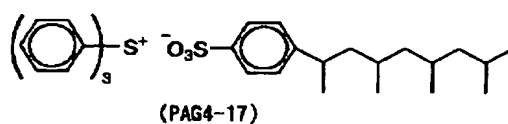
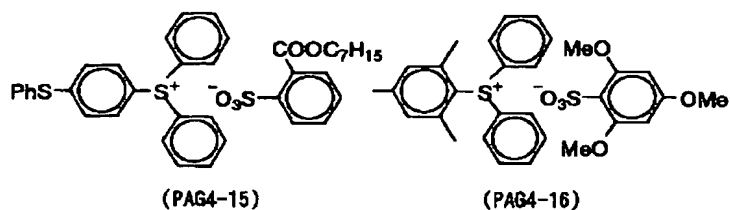
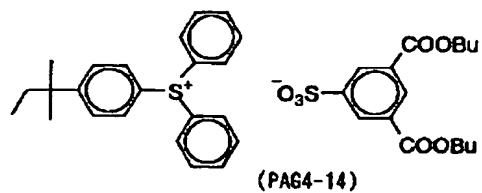
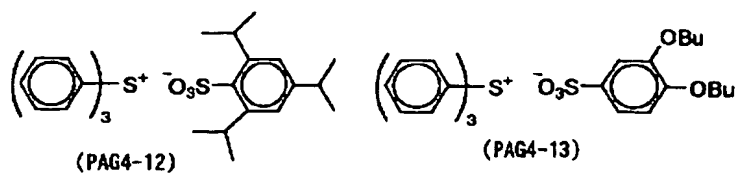
【0066】

【化 21】



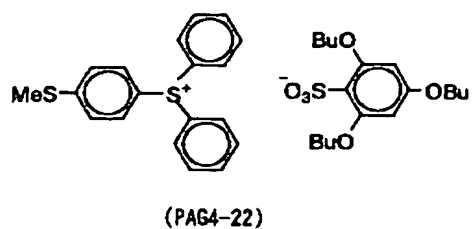
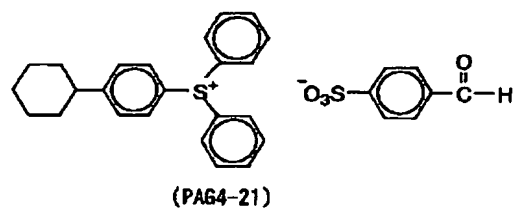
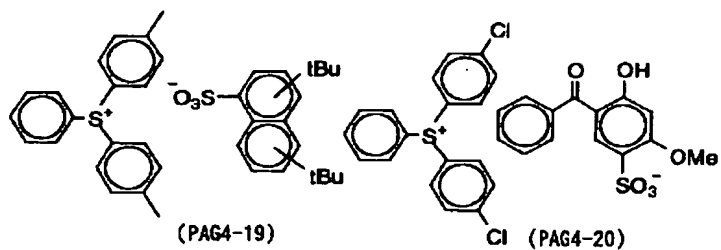
【化 2 2】

【0067】



【0068】

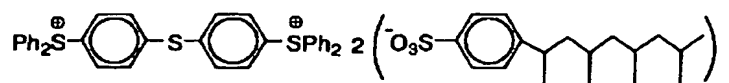
* * 【化23】



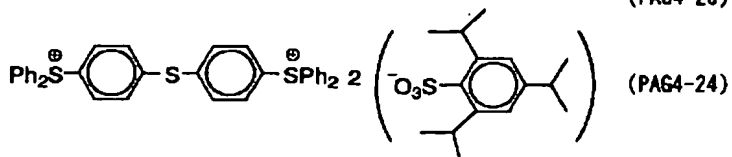
【0069】

【化24】

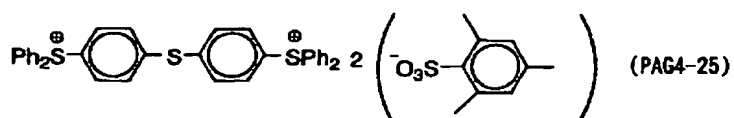
34



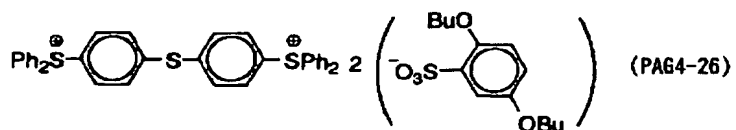
(PAG4-23)



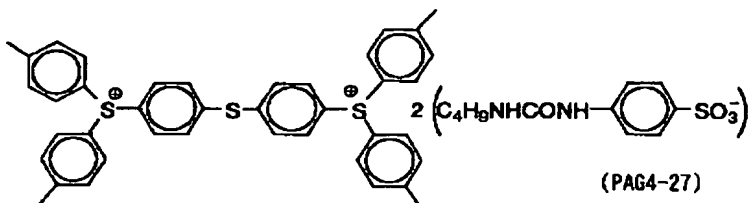
(PAGE-24)



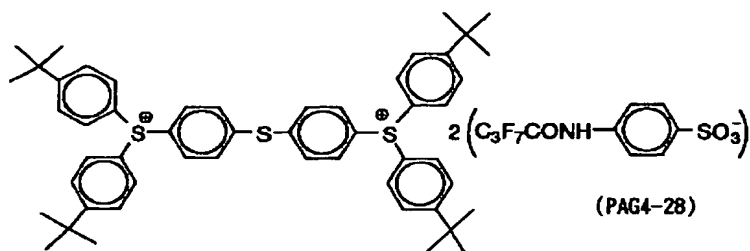
(PAG4-25)



(PAGE-26)



(PAG4-27)



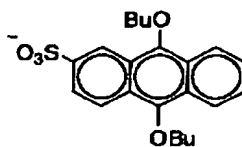
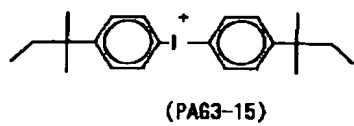
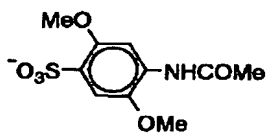
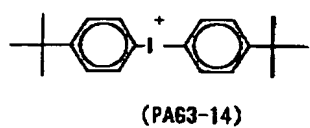
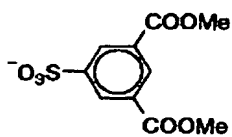
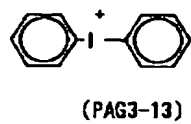
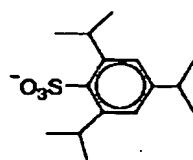
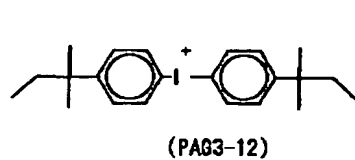
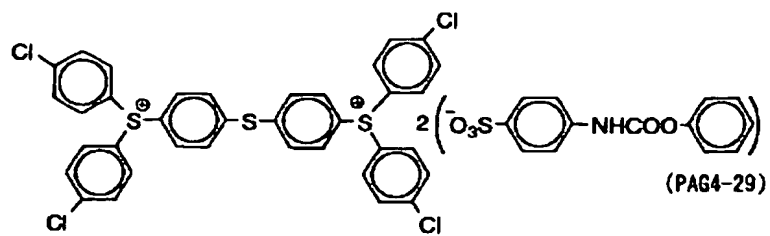
(PAG4-28)

【 0 0 7 0 】

【化 2 5】

35

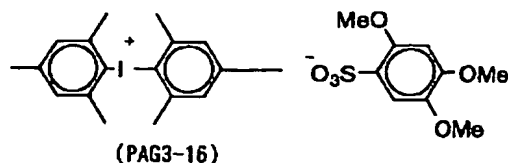
36



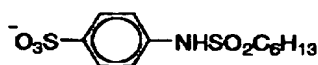
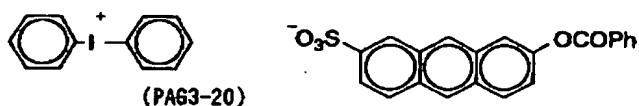
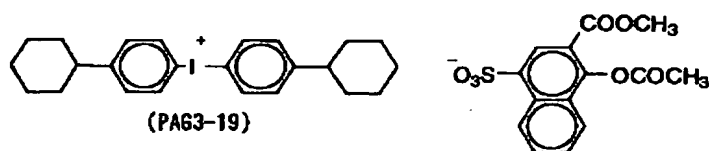
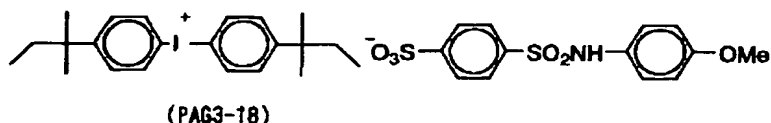
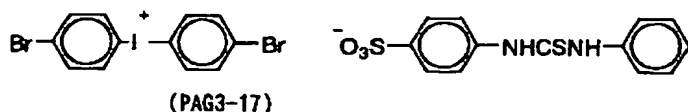
【0071】

【化26】

37



38

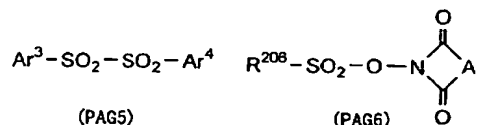


【0072】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0073】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体、又は下記一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0074】

【化27】



【0075】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

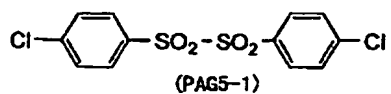
【0076】

【化28】

40

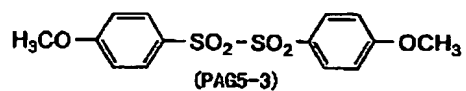
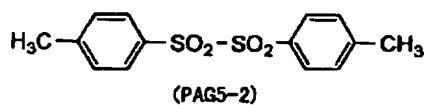
50

39

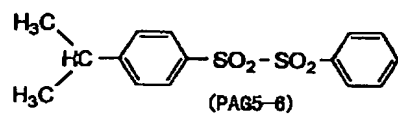
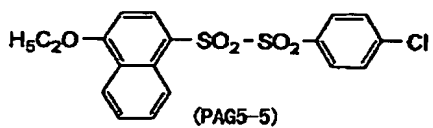
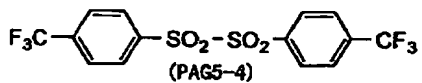


【 0 0 7 7 】

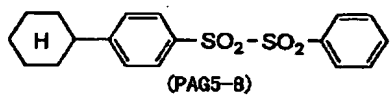
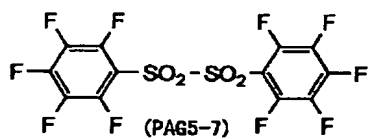
【 化 2 9 】



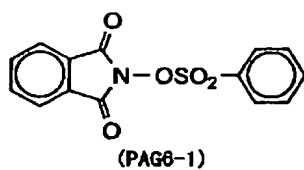
10



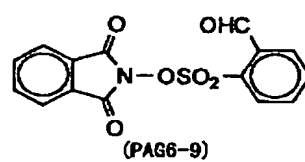
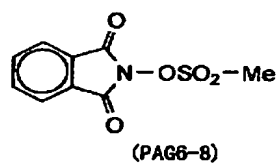
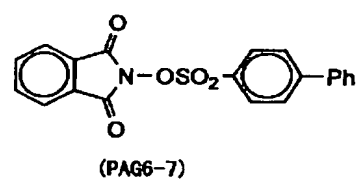
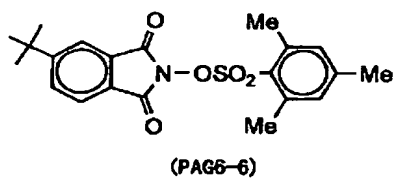
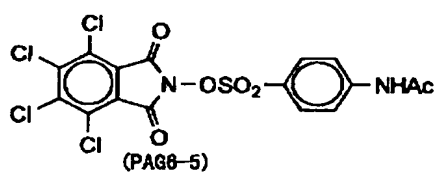
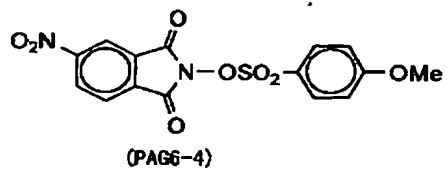
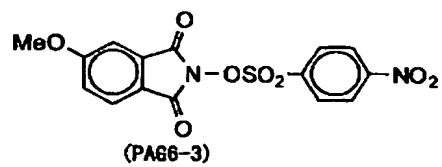
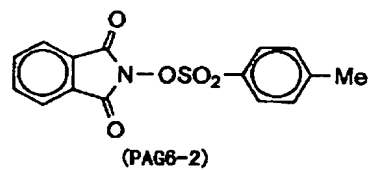
20



41

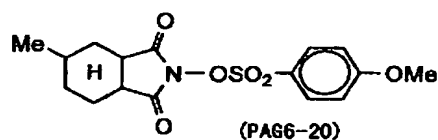
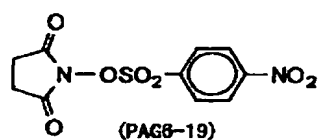
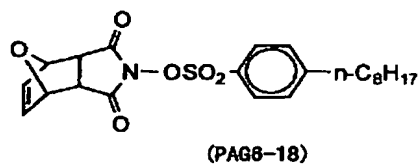
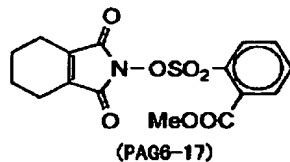
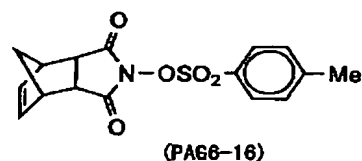
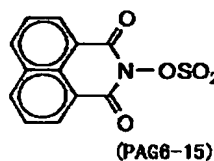
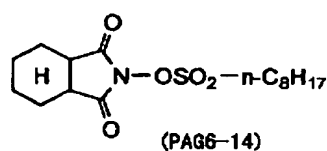
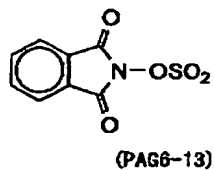
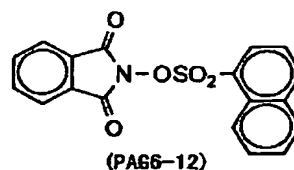
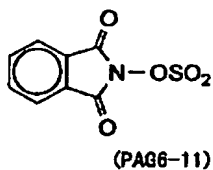
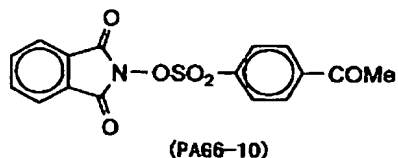


42



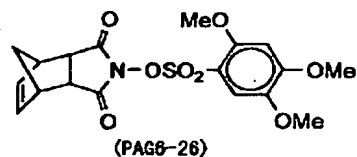
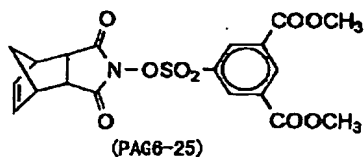
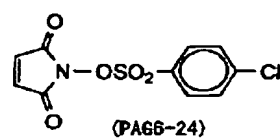
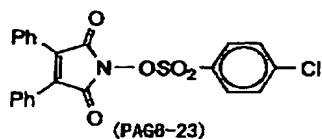
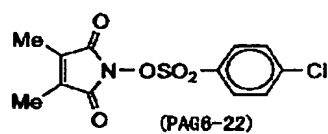
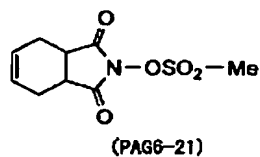
【0078】

【化30】



【0079】

* * 【化31】



【0080】 [IV] (b) 酸的作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂
(以下、単に「(b)成分」ともいう)

本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる

50

酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸で分解しうる基ともいう)を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この

内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^\circ$ 、 $-O-B^\circ$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^\circ-COOA^\circ$ 、又は $-Ar-O-B^\circ$ で示される基が挙げられる。ここで A° は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B° は、 A° 又は $-CO-O-A^\circ$ 基を示す(R° 、 $R^{01}\sim R^{06}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【0081】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0082】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^\circ-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0083】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-、p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0084】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0085】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれら

に限定されるものではない。

【0086】p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4-t-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

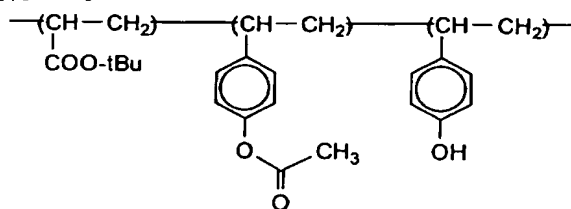
【0087】p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0088】

【化32】



【0089】本発明において、酸で分解し得る基を有する樹脂（b）成分）としては、上述の一般式（IV）及び一般式（V）で示される繰り返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、高解像を有し、且つ露光から加熱までの経時における性能変化がより少なくなる。

【0090】一般式（IV）のL及びZにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1

20
30
【0091】アルキル基の好ましい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基やアルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。この場合のアルキルは特に限定しないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、例えばシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基やt-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基のような基を挙げることができる。また、アリールも限定しないが、例えばフェニルオキシエチル基等が挙げられ、更に置換されても良く、例えばシクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定しないが、例えばベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0092】L、Zにおけるアラルキル基としては、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチ

ル基などの炭素数7～15個のものが挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等が挙げられる。上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、本発明の酸発生剤との組み合わせで更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0093】LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

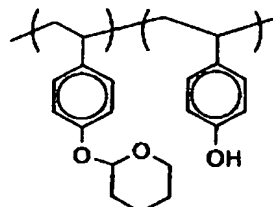
【0094】上記樹脂中の一般式（IV）で示される繰り返し構造単位と一般式（V）で示される繰り返し構造単位との比率は、好ましくは1/99～60/40であり、より好ましくは5/95～50/50であり、更に好ましくは10/90～40/60である。

【0095】上述の一般式（IV）及び一般式（V）で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシルスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシルスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。一般式（IV）及び一般式（V）の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル比で、〔（IV）+（V）〕/〔他のモノマー成分〕=100/0～50/50、好ましくは100/0～60/40、更に好ましくは100/0～70/30である。

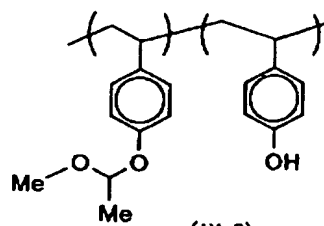
【0096】上述の一般式（IV）及び一般式（V）で示される繰り返し構造単位を含む樹脂の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0097】

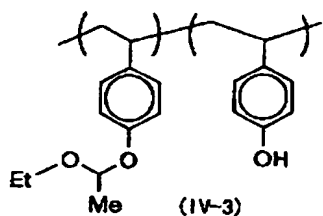
【化33】



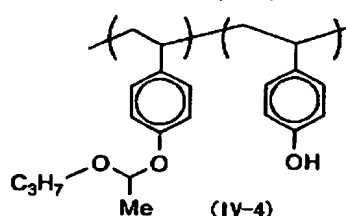
(IV-1)



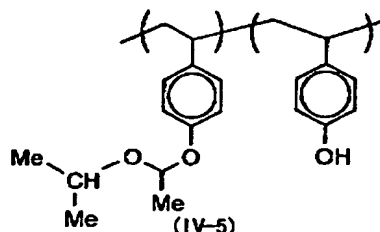
(IV-2)



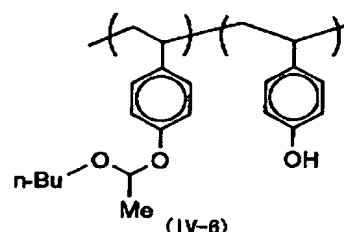
(IV-3)



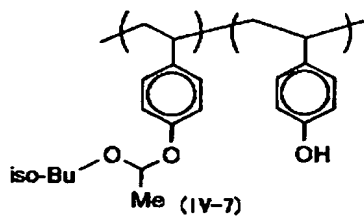
(IV-4)



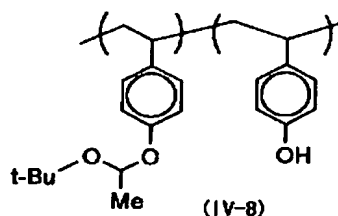
(IV-5)



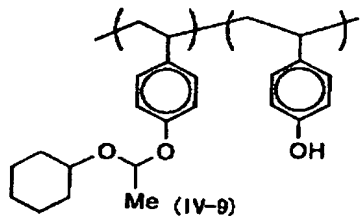
(IV-6)



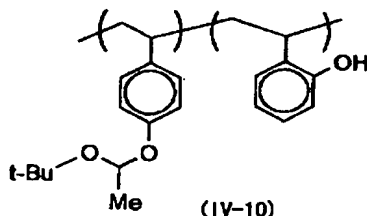
(IV-7)



(IV-8)



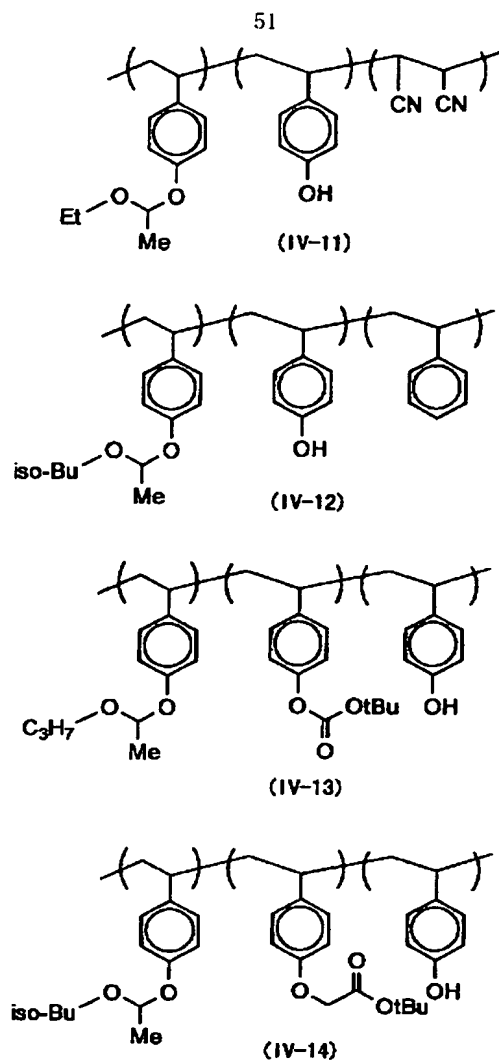
(IV-9)



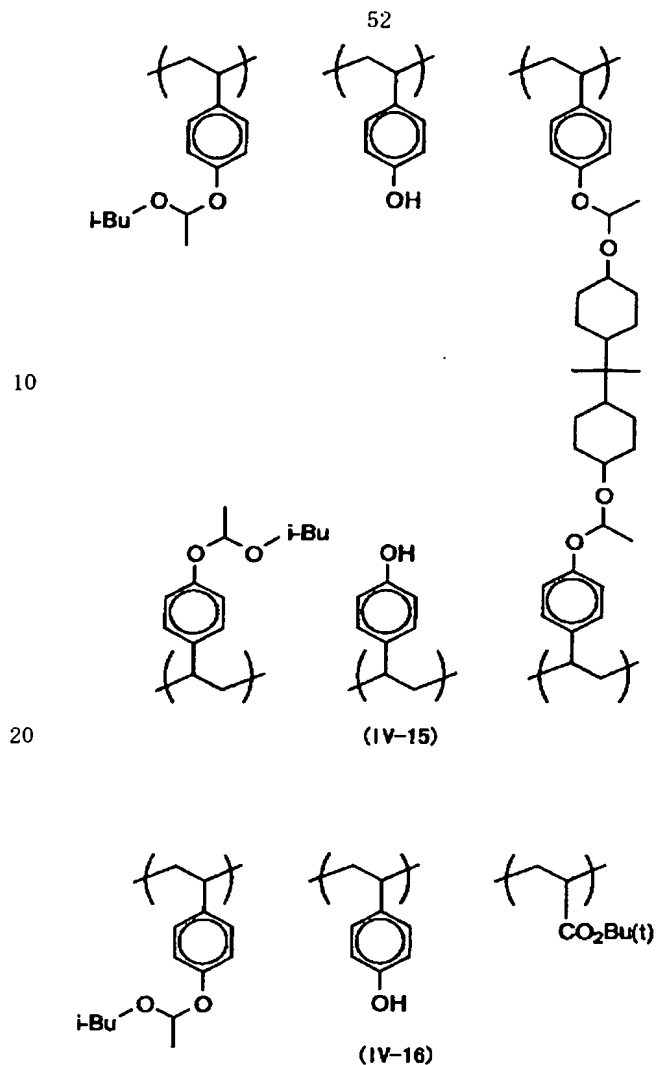
(IV-10)

【0098】

【化34】



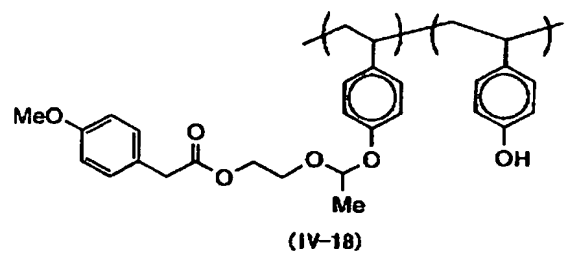
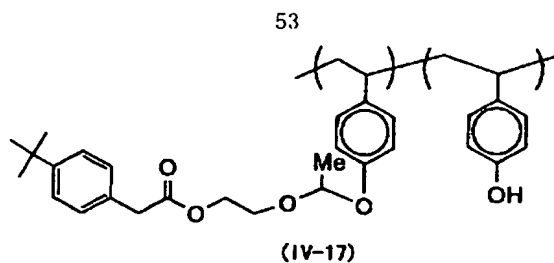
【0099】
【化35】



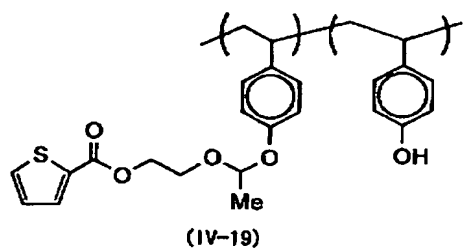
30 【0100】
【化36】

[0101]

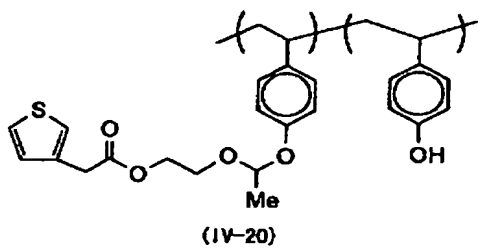
[化37]



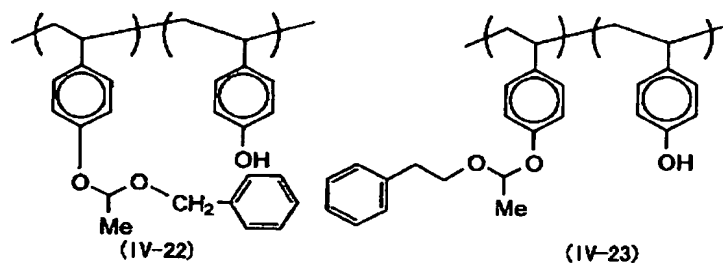
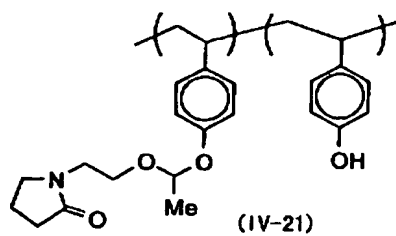
10



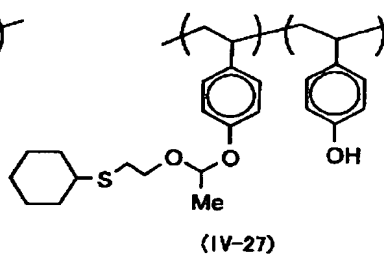
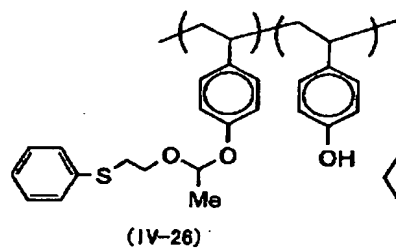
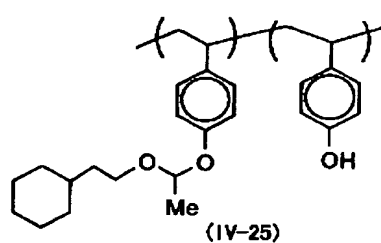
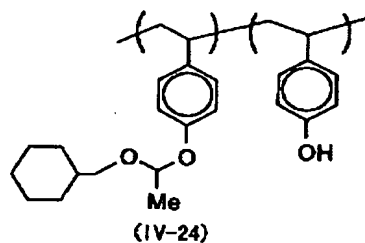
20



30

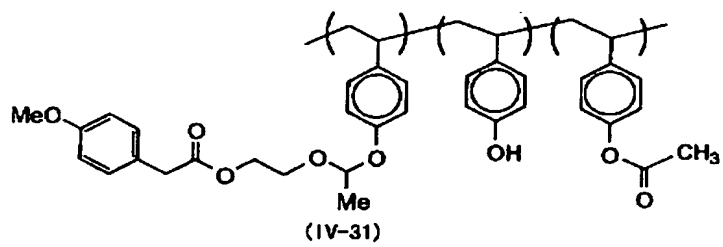
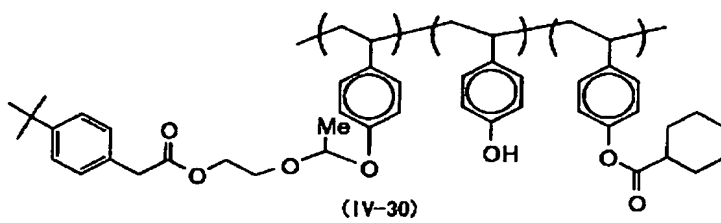
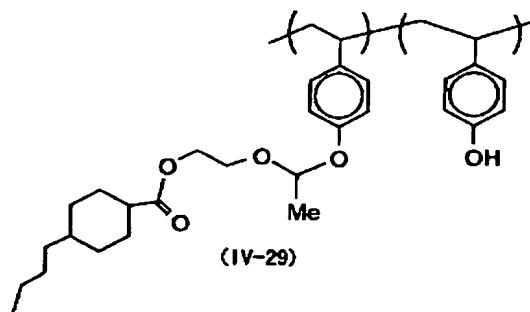
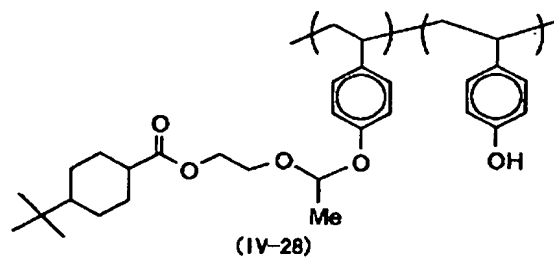


(IV-23)



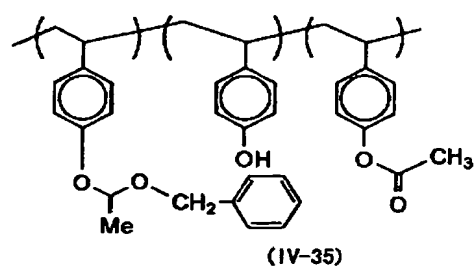
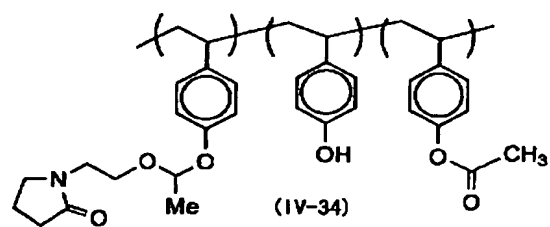
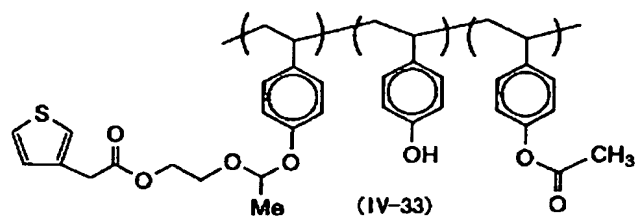
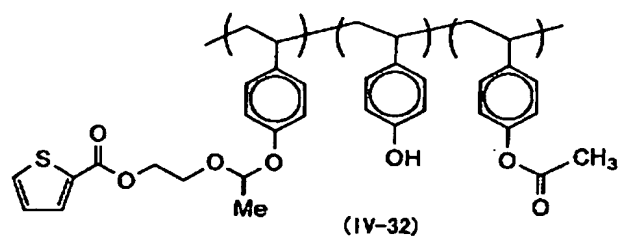
【0102】

【化38】



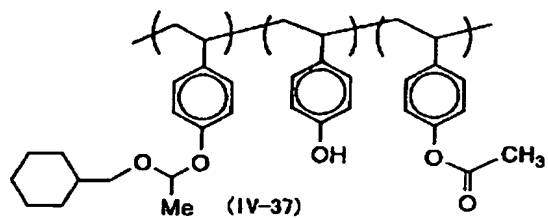
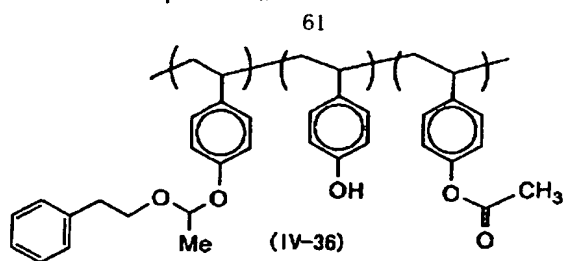
【0103】

【化39】

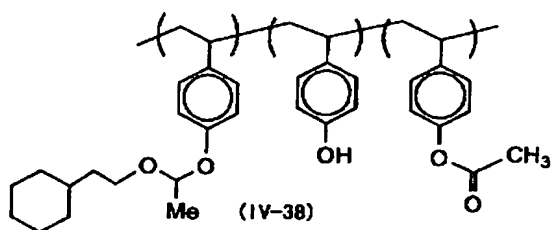


【0105】

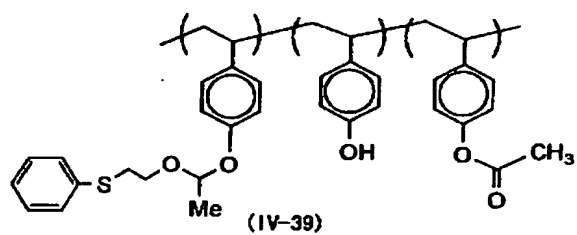
【化41】

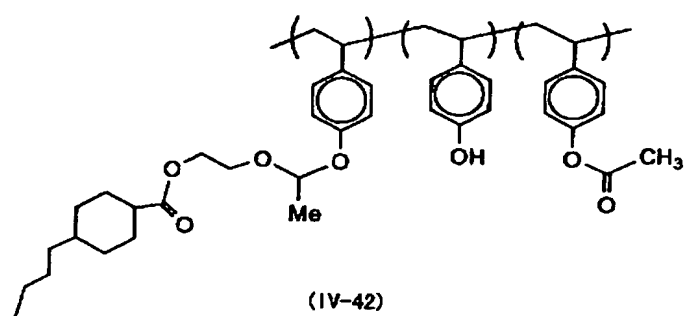
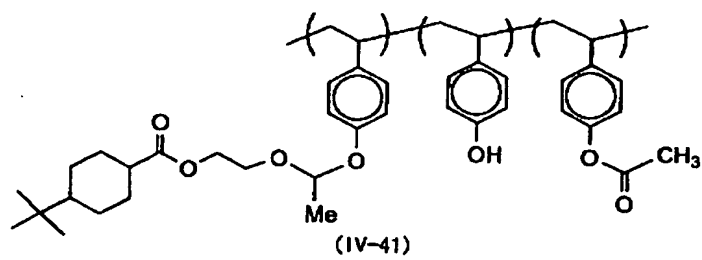
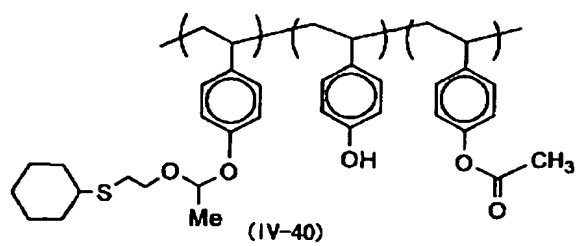


10



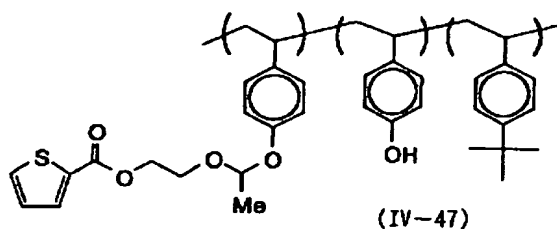
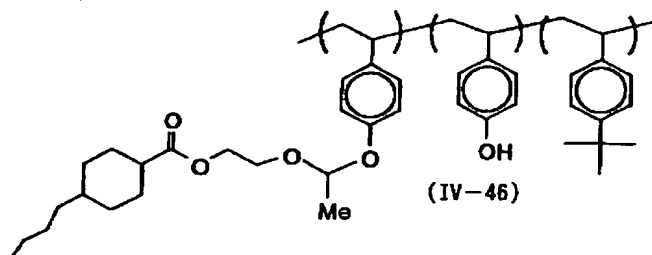
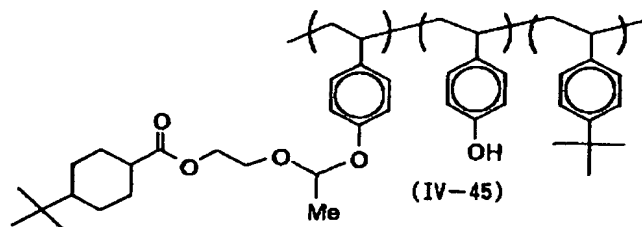
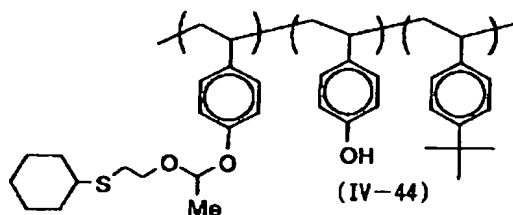
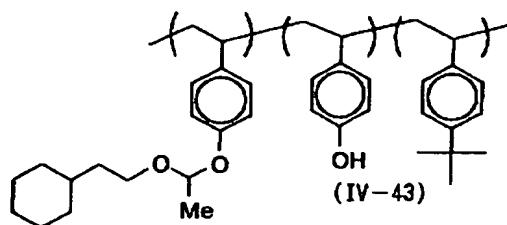
20





【0106】

【化42】



【0107】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

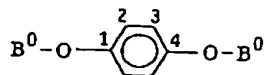
【0108】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01~5mol%、更に好ましく

は0.05~4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2~6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2~4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

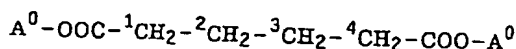
【0109】

【化43】

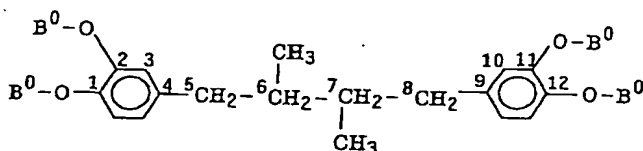
性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合 *



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$

【0116】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0117】酸により分解し得る基、即ち $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-COO-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})$

(R^{05}) $-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-COO-A^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 及び $R^{04} \sim R^{05}$ の内2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0118】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ

*合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0115】

【化44】

基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0119】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0120】(d)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4

－12356号、特開平4－12357号、特願平3－33229号、特願平3－230790号、特願平3－320438号、特願平4－25157号、特願平4－52732号、特願平4－103215号、特願平4－104542号、特願平4－107885号、特願平4－107889号、同4－152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^{\circ}-COO-A^{\circ}$ もしくは B° 基で結合し、保護した化合物を包含する。

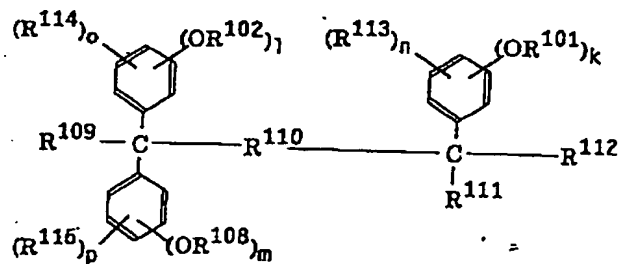
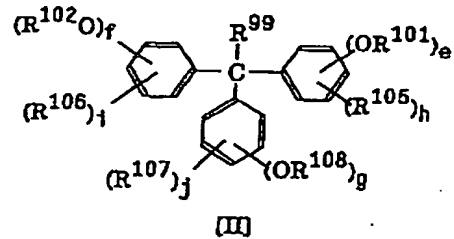
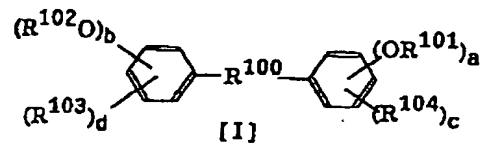
【0121】更に好ましくは、特開平1－289946号、特開平3－128959号、特開平3－158855号、特開平3－179353号、特開平3－2002*

*51号、特開平3－200252号、特開平3－200255号、特開平3－259149号、特開平3－279958号、特開平4－1650号、特開平4－11260号、特開平4－12356号、特開平4－12357号、特願平4－25157号、特願平4－103215号、特願平4－104542号、特願平4－107885号、特願平4－107889号、同4－152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

10 【0122】より具体的には、下記一般式【I】～【VI】で表される化合物が挙げられる。

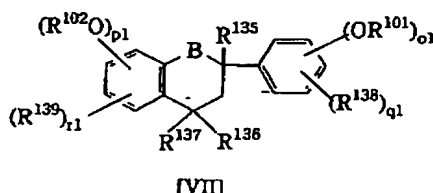
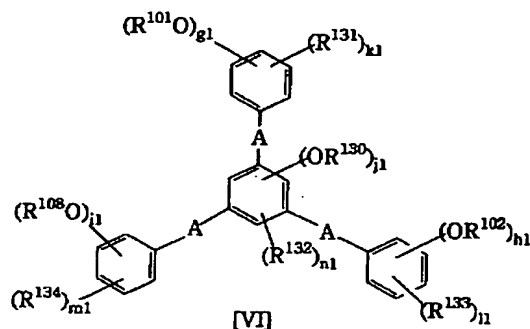
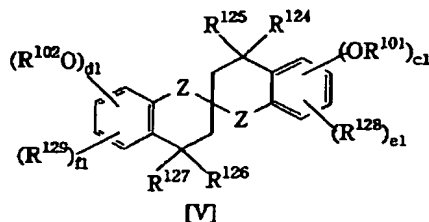
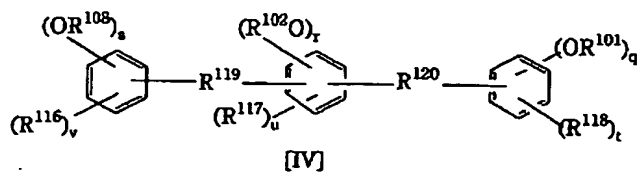
【0123】

【化45】



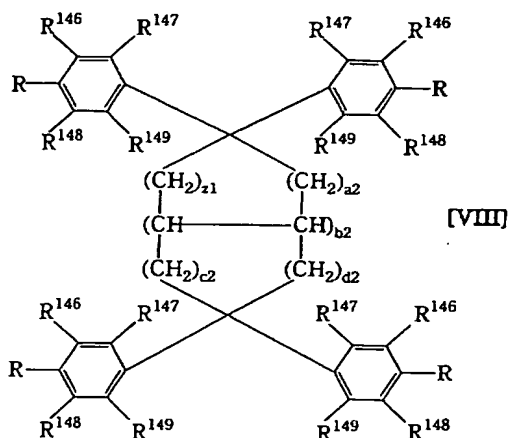
【0124】

40 【化46】



【0125】

【化47】



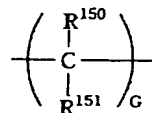
【0126】ここで、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一又は異なって、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0127】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$ 50

30 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0128】

【化48】



【0129】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

40 R^{150} 、 R^{151} ：同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

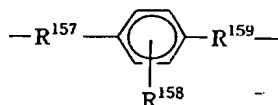
R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 R^{138} 、 R^{139} ：同一または異なって、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリ

ールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})$ (R^{155} 、 R^{156} : H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} : 単結合、アルキレン基、もしくは

【0130】

【化49】



【0131】 R^{157} 、 R^{159} : 同一又は異なって、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基、

R^{158} : 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0132】 R^{119} 、 R^{120} : 同一又は異なって、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本発明において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

$R^{124} \sim R^{127}$: 同一又は異なって、水素原子もしくはアルキル基、

$R^{135} \sim R^{137}$: 同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ

基、

$R^{146} \sim R^{149}$: 同一又は異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

10 Z 、 B : 単結合、もしくは $-O-$ 、

A : メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

$a \sim v$ 、 $cl \sim r1$: 複数の時、()内の基は同一又は異なってもよい、

$a \sim q$ 、 s 、 t 、 v 、 $gl \sim il$ 、 $kl \sim ml$ 、 ol 、 ql : 0もしくは1~5の整数、

r 、 u 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $cl \sim fl$ 、 pl 、 $r1$: 0もしくは1~4の整数、

$j1$ 、 $n1$ 、 $z1$ 、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$: 0もしくは1~3の整数、

$a2$ 、 $c2$ 、 $d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

20 $(a+b)$ 、 $(e+f+g)$ 、 $(k+l+m)$ 、 $(q+r+s)$ 、 $(cl+dl)$ 、 $(gl+hl+il+j1)$ 、 $(ol+pl) \geq 2$ 、

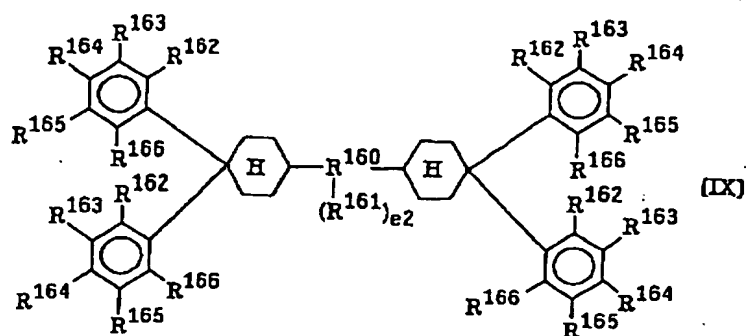
$(j1+n1) \leq 3$ 、

$(r+u)$ 、 $(cl+el)$ 、 $(dl+fl)$ 、 $(pl+r1) \leq 4$ 、

$(a+c)$ 、 $(b+d)$ 、 $(e+h)$ 、 $(f+i)$ 、 $(g+j)$ 、 $(k+n)$ 、 $(l+o)$ 、 $(m+p)$ 、 $(q+t)$ 、 $(s+v)$ 、 $(gl+kl)$ 、 $(hl+l1)$ 、 $(il+m1)$ 、 $(ol+ql) \leq 5$ 、を表す。

【0133】

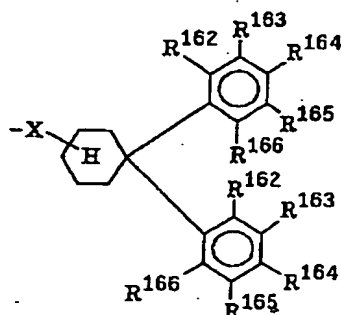
【化50】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$

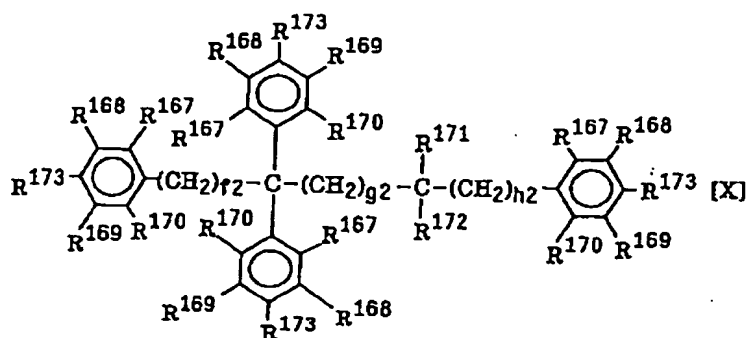
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{167}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

X : 2価の有機基、

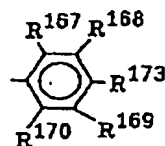
$e2$: 0もしくは1、を表わす。



ここで、

R^{167} - R^{170} : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171} , R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

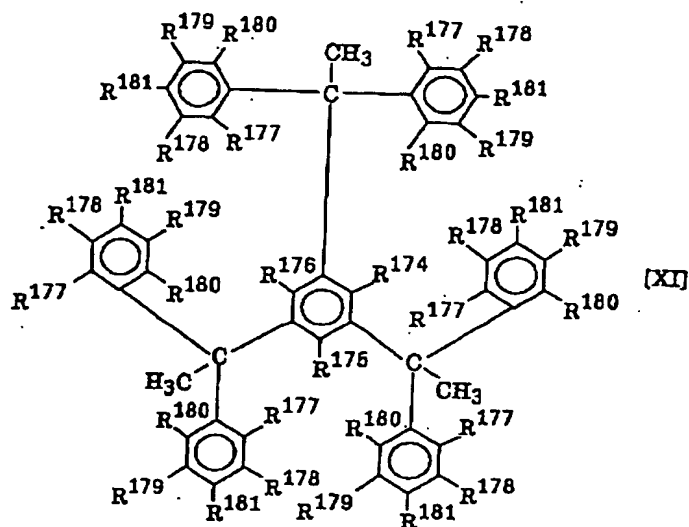
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0135】

【化52】



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0136】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。 30

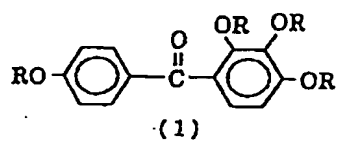
す。

【0137】

【化53】

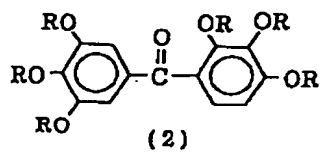
83

84

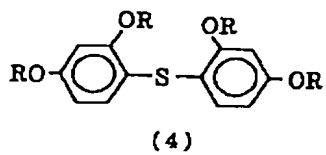
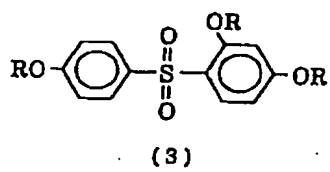


【0138】

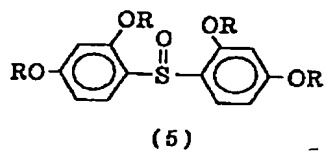
【化54】

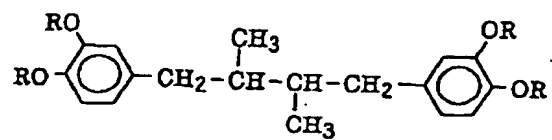


10

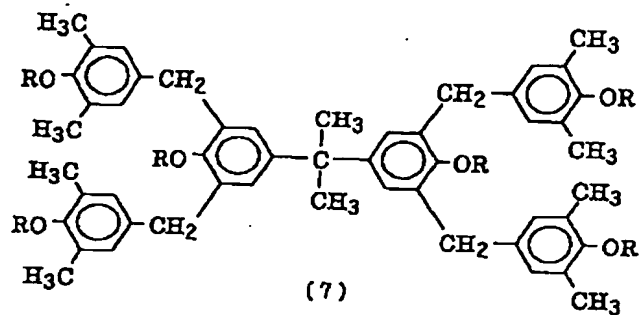


20

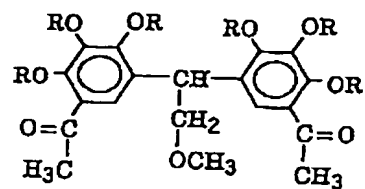




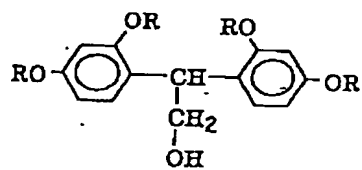
(6)



(7)



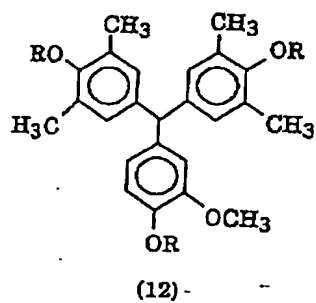
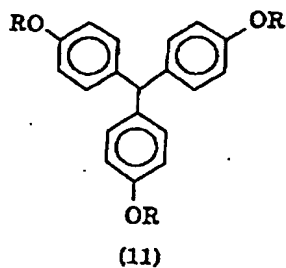
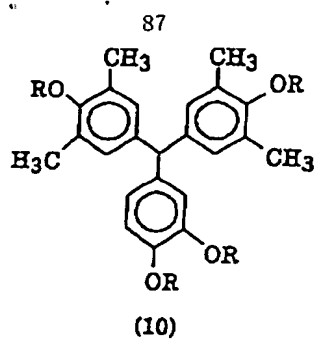
(8)



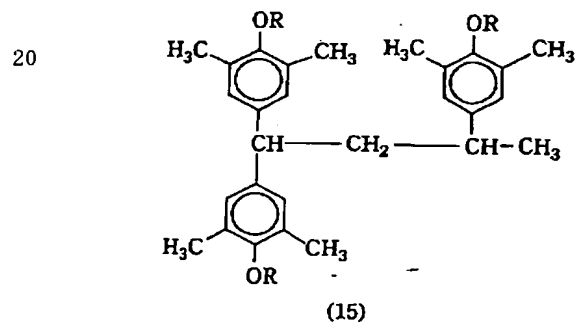
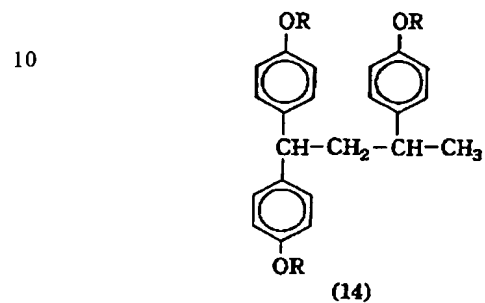
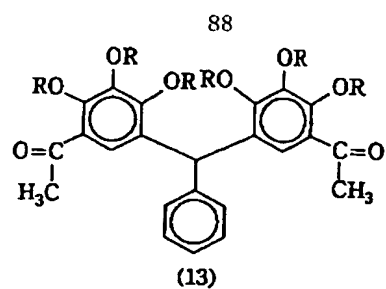
(9)

【0139】

【化55】

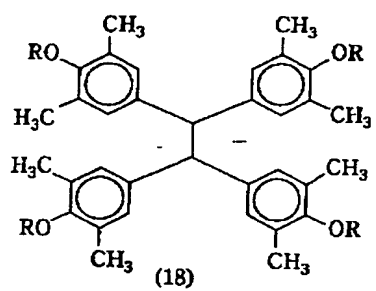
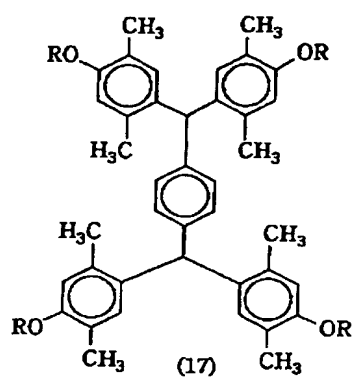
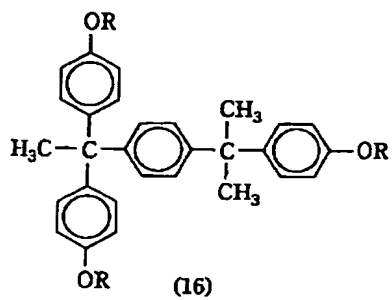


【0140】
【化56】



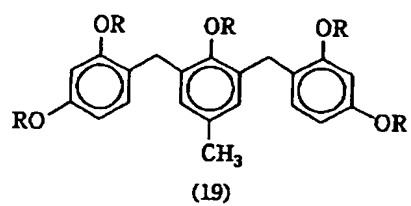
【0141】
【化57】

89

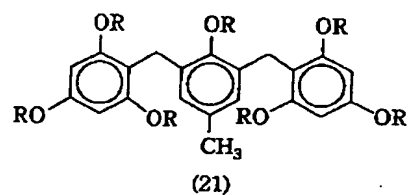
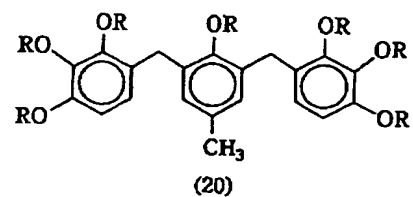


【0142】
【化58】

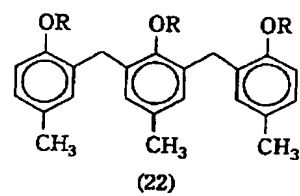
90



10



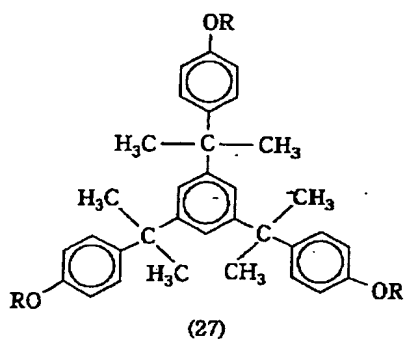
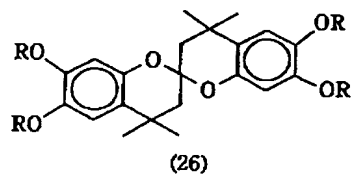
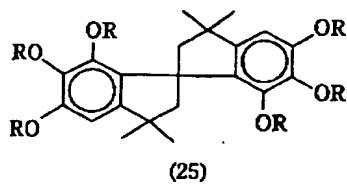
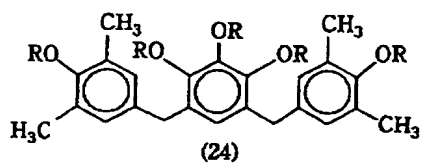
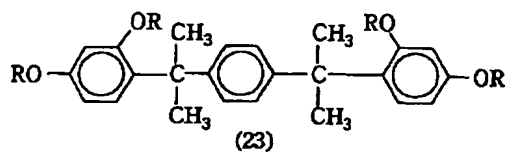
20



【0143】
【化59】

30

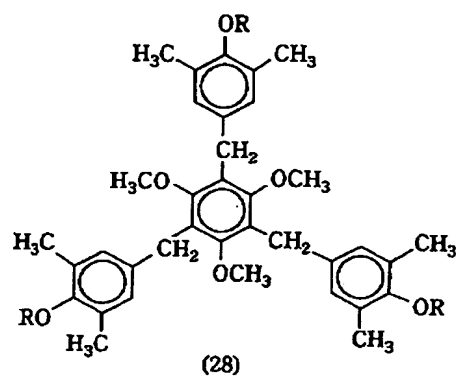
91



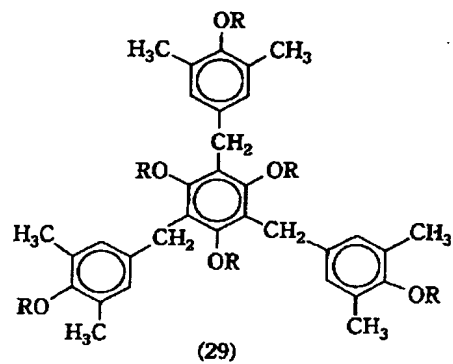
【0144】

【化60】

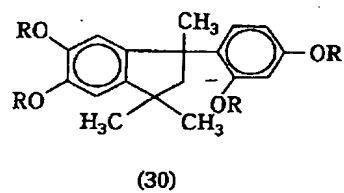
92



10

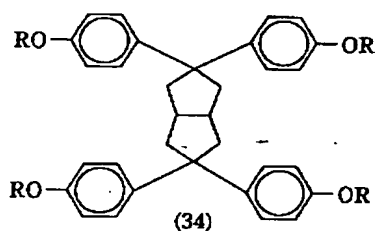
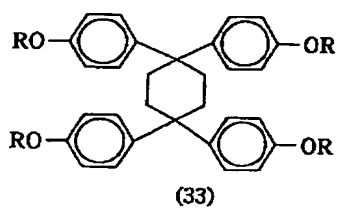
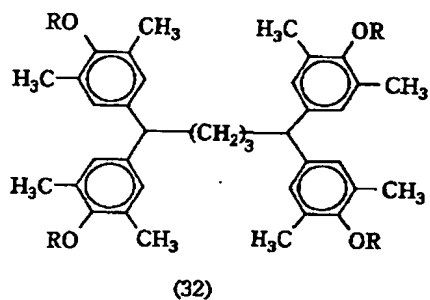
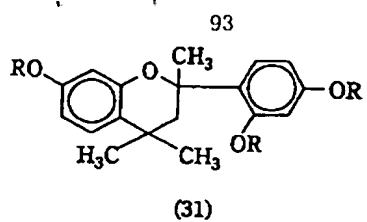


20

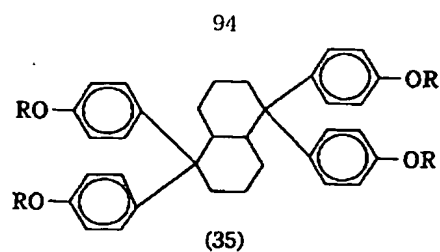


30 【0145】

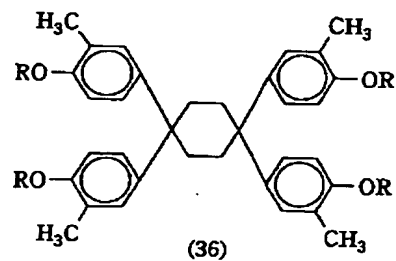
【化61】



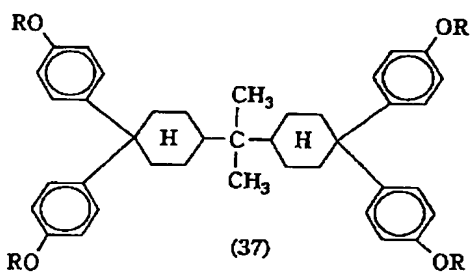
【0146】
【化62】



10

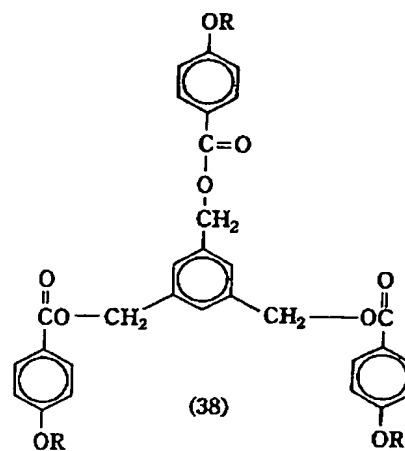


20

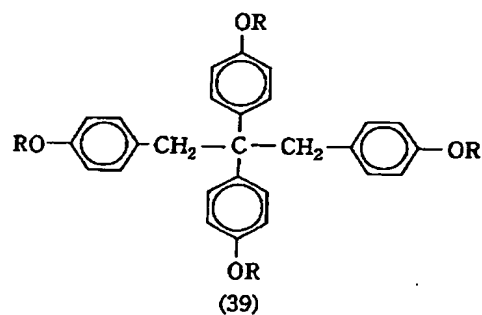


【0147】
【化63】

30



40

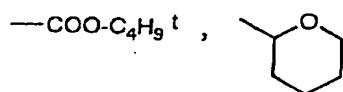
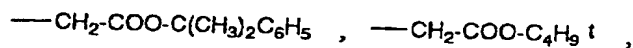
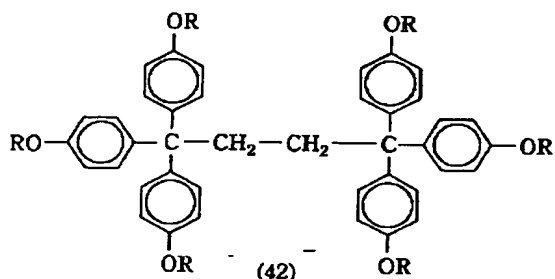
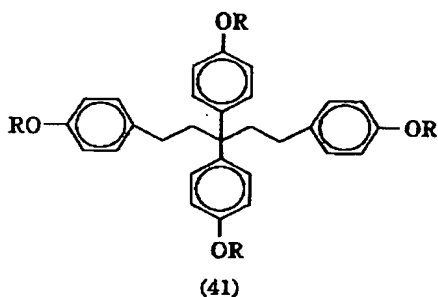
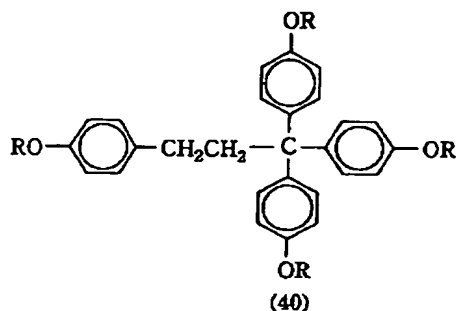


50

95

【0148】

【化64】



【0152】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0153】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、光酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

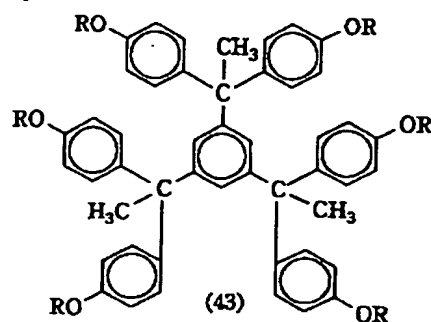
【0154】〔VI〕(e) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

本発明の組成物は、アルカリ溶解性を調節するために、水不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、単に「(e)成分」ともいう）を含有することができる。この樹脂は、酸で分解し得る基を実質上有さない。(e)成分としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトンビロガロール樹脂、o-ポリヒドロ

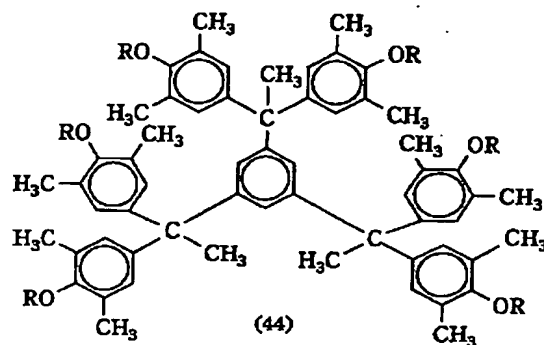
10

【0149】

【化65】



20



【0150】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、

【0151】

【化66】

キシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導

50

体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0155】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O -アルキル化、もしくは O -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0156】ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは8000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、10000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として、40~97重量%、好ましくは60~90重量%である。

【0157】〔VII〕本発明に使用されるその他の成分本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0158】本発明で使用するフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0159】このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0160】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0161】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0162】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0163】更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、 p 、 p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、 p 、 p' -テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロ

ロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9、10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1、2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1、3-ジアザ-1、9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1、2-ナフトキノ、3、3'-カルボニル-ビス(5、7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0164】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0165】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシ

エチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ-N0.75、N0.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0166】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0167】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0168】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0169】(c)塩基性含窒素化合物としては前記の例示化合物(VI-1)、(VI-2)、(VI-3)、(VI-4)(Aldrich社製)を使用した。

【0170】(a)酸発生化合物の合成
化合物(I-6)の合成

ジフェニルスルホキシド12.4g、2、6-ジメチル

フェノール7. 5 gにメタンスルホン酸/五酸化二リン (10/1) 溶液を30ミリリットル加えた。発熱がおさまった後、50℃で2時間加熱し、その後反応液を氷に注いだ。この水溶液をトルエンで洗浄、ろ過した後、ヨウ化アンモニウム200 gを水400ミリリットルに溶かしたものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗し、ジフェニル (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) スルホニウムヨージドを得た。

【0171】ジフェニル (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) スルホニウムヨージド50 gをメタノール500ミリリットルに溶解し、これに酸化銀29 gを加えて4時間攪拌した。反応液を濾過した後、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸36 gを加えた。この溶液を濃縮し得られた粉体を水で十分に洗浄し、メタノール/アセトン/水 (3/2/2) から再結晶すると、化合物 (I-6) が40 g得られた。同様の方法を用い、他の化合物も合成した。

【0172】〔合成例I-1〕

〈アルカリ可溶性樹脂 (R-1) の合成〉p-アセトキシスチレン32.4 g (0.2モル) を酢酸ブチル120 mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 gを2.5時間おきに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200 mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール150 mlに溶解し多。これに水酸化ナトリウム7.7 g (0.19モル) /水50 mlの水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200 mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200 mlに溶解し、5 Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂 (R-1) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量 (GPC法により測定されたポリスチレン換算値) は15,000であった。

【0173】〔合成例I-2〕

〈アルカリ可溶性樹脂 (R-2) の合成〉日本曹達株式会社製、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (VP8000) をアルカリ可溶性樹脂 (R-2) とした。重量平均分子量は9800であった。

【0174】〔合成例II-1〕

〈2-チエニルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X-1) の合成〉100 gのチオフェン-2-カルボン酸 (テノイル酸) を500 mlのDMAc (N, N-ジメチルアセトアミド) に溶解し、31 gの水酸化ナトリウムを加えて室温で10分攪拌した。そこへ2-クロロエチルビニルエーテル112 gを加えて、120℃で

2時間攪拌した (塩が析出)。反応液に水と酢酸エチルを加えて、分液操作を行い、水洗を3回行った。得られた有機相を乾燥後、濃縮し、減圧蒸留によって上記目的物 (X-1) を得た。目的物はNMRにて同定した。

【0175】〔合成例II-2〕

〈4-tert-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル (X-2) の合成〉原料に4-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸を用いた以外は合成例II-1と同様の操作によって、上記目的物 (X-2) を得た。

【0176】〔合成例II-3〕

〈ビニルオキシエチルピロリドン (X-3) の合成〉原料に2-ピロリドンを用いた以外は合成例II-1と同様の操作によって、目的物 (X-3) を得た。

【0177】〔合成例II-4〕

〈シクロヘキシルエチルビニルエーテル (X-4) の合成〉原料にシクロヘキシルマグネシウムブロミドあるいはシクロヘキシルリチウムを用いた以外は合成例II-1と同様の操作によって、目的物 (X-4) を得た。

【0178】〔合成例II-5〕

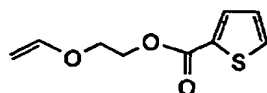
〈シクロヘキシルチオエチルビニルエーテル (X-5) の合成〉原料にシクロヘキサントールを用いた以外は合成例II-1と同様の操作によって、目的物 (X-5) を得た。

【0179】エチルビニルエーテルを (X-6)、イソブチルビニルエーテルを (X-7) とした。

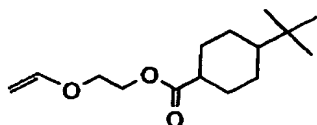
【0180】上記で合成したビニルエーテル (X-1) ~ (X-7) の構造を以下に示す。

【0181】

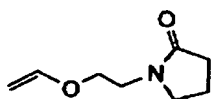
【化67】



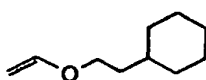
X-1



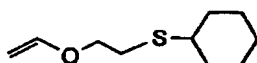
X-2



X-3



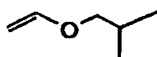
X-4



X-5



X-6



X-7

【0182】〔合成例III-1〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-1）の合成〉合成例I-1で得られたアルカリ可溶性樹脂（R-1）20gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し、減圧留去により脱水した後、合成例II-1で合成したビニルエーテル（X-1）11gとp-トルエンスルホン酸40mgを添加して室温下2時間攪拌した。反応液に42mgのトリエチルアミンを添加し、その後超純水と酢酸エチルを添加して分液し、更に水洗3回行った。得られた有機相を減圧留去することによって、酢酸エチルと水を留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂（B-1）を得た。

【0183】〔合成例III-2～III-7〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-2）～（B-7）の合成〉下記表-Aに記載されるように樹脂とビニルエーテルを変えて、合成例III-1と同様の方法でアルカリ可溶性樹脂（B-2）～（B-7）を合成した。

【0184】〔合成例III-8〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-8）の合成〉合成例I-1で得られたアルカリ可溶性樹脂（R-1）20gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し、減圧留去により脱水した後、ビニルエーテル（X-1）11gとp-トルエンスルホン酸40mgを添加して室温下2時間攪拌した。反応液にピリジン2.0gと無水酢酸2.1gを添加し、1時間攪拌した。その後、超純水と酢酸エチルを添加して分液操作を行い、更に水洗を3回行った。得られた有機相を減圧留去することによって、酢酸エチルと水を除去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂（B-8）を得た。

【0185】〔合成例III-9～III-14〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-9）～（B-14）の合成〉下記表-Aに記載されるように樹脂とビニルエーテルを変えて、合成例III-8と同様の方法で樹脂（B-9）～（B-14）を合成した。

【0186】〔合成例III-15～III-21〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-15）～（B-21）の合成〉合成例III-1～III-7の原料として、アルカリ可溶性樹脂（R-1）の代わりに、合成例I-2で得られたアルカリ可溶性樹脂（R-2）を用いた他は合成例III-1～III-7と同様にして、それぞれ樹脂（B-15）～（B-21）を合成した。

【0187】〔合成例III-22～III-28〕

〈アルカリ可溶性樹脂（B-22）～（B-28）の合成〉合成例III-8～III-14の原料として、アルカリ可溶性樹脂（R-1）の代わりに、合成例I-2で得られたアルカリ可溶性樹脂（R-2）を用いた他は合成例III-8～III-14と同様にして、それぞれ樹脂（B-22）～（B-28）を合成した。

【0188】

【表1】

表 - A

合成例	生成樹脂	原料樹脂	使用したビニルエーテル
Ⅲ-1	B-1	R-1	X-1
Ⅲ-2	B-2	R-1	X-2
Ⅲ-3	B-3	R-1	X-3
Ⅲ-4	B-4	R-1	X-4
Ⅲ-5	B-5	R-1	X-5
Ⅲ-6	B-6	R-1	X-6
Ⅲ-7	B-7	R-1	X-7
Ⅲ-8	B-8	R-1	X-1
Ⅲ-9	B-9	R-1	X-2
Ⅲ-10	B-10	R-1	X-3
Ⅲ-11	B-11	R-1	X-4
Ⅲ-12	B-12	R-1	X-5
Ⅲ-13	B-13	R-1	X-6
Ⅲ-14	B-14	R-1	X-7
Ⅲ-15	B-15	R-2	X-1
Ⅲ-16	B-16	R-2	X-2
Ⅲ-17	B-17	R-2	X-3
Ⅲ-18	B-18	R-2	X-4
Ⅲ-19	B-19	R-2	X-5
Ⅲ-20	B-20	R-2	X-6
Ⅲ-21	B-21	R-2	X-7
Ⅲ-22	B-22	R-2	X-1
Ⅲ-23	B-23	R-2	X-2
Ⅲ-24	B-24	R-2	X-3
Ⅲ-25	B-25	R-2	X-4
Ⅲ-26	B-26	R-2	X-5
Ⅲ-27	B-27	R-2	X-6
Ⅲ-28	B-28	R-2	X-7

【0189】実施例1～39及び比較例1～3

〔感光性組成物の調製と評価〕下記表-Bに示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）8gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液

を、スピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.8μmのレジスト膜を得た。

【0190】

【表2】

表 - B

	樹脂	樹脂量 (g)	光酸発生剤	光酸発生剤量 (g)	有機塩基性 化合物	有機塩基性 化合物量(g)	非ポリマー型溶解 阻止化合物と量(g)
実施例							
1	B-1	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
2	B-2	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
3	B-3	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
4	B-4	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1/E-2	0.0008/0.0004	—
5	B-5	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
6	B-6	2.0	D-1/D-3	0.03/0.02	E-1	0.001	—
7	B-7	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001	—
8	B-8	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
9	B-9	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
10	B-10	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
11	B-11	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
12	B-12	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
13	B-1	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
14	B-3	1.9	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001	(g-1) 0.2
15	B-7	1.9	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	(g-1) 0.2
16	B-13	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	(g-1) 0.2
17	B-14	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
18	B-15	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
19	B-16	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
20	B-17	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—

【0191】

* * 【表3】

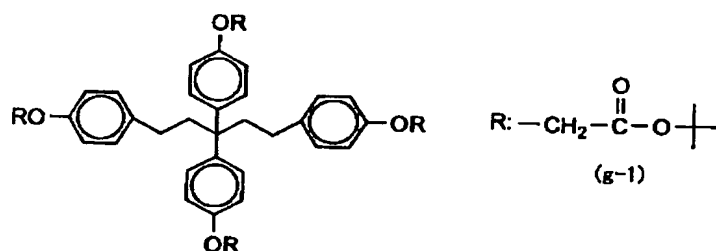
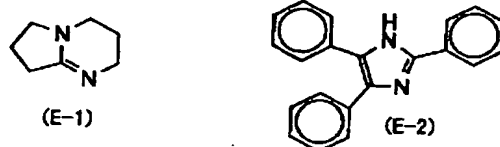
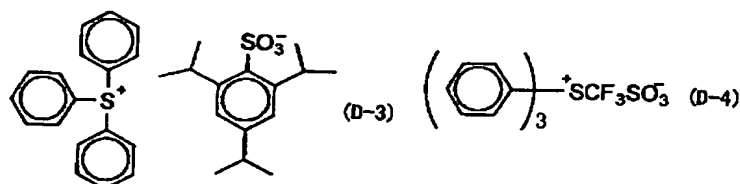
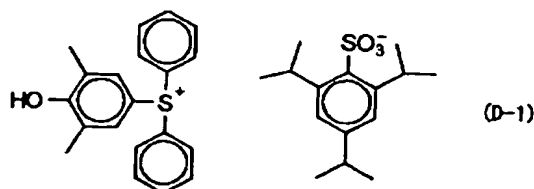
表 - B(つづき)

	樹脂	樹脂量 (g)	光酸発生剤	光酸発生剤量 (g)	有機塩基性 化合物	有機塩基性 化合物量(g)	非ポリマー型溶解 阻止化合物と量(g)
実施例							
21	B-18	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
22	B-19	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-2	0.001	—
23	B-20	2.0	D-1/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	—
24	B-21	2.0	D-1	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
25	B-22	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
26	B-23	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
27	B-24	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
28	B-12	2.0	D-3/D-2	0.03/0.02	E-1	0.001	(g-1) 0.2
29	B-15	1.9	D-1	0.05	E-2	0.001	(g-1) 0.2
30	B-19	1.9	D-2	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004	(g-1) 0.2
31	B-20	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
32	B-21	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
33	B-22	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
34	B-23	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
35	B-24	2.0	D-1/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
36	B-25	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1	0.001	—
37	B-26	2.0	D-2/D-3	0.02/0.03	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
38	B-27	2.0	D-1	0.05	E-1/E-2	0.0006/0.0004	—
39	B-28	2.0	D-1	0.05	E-1	0.001	—
比較例							
1	B-1	2.0	D-4	0.05	E-1	0.001	—
2	B-6	2.0	D-4	0.05	E-2	0.001	—
3	B-7	2.0	D-4	0.05	E-2	0.001	—

【0192】上記表-Bにおいて、非ポリマー型溶解阻止化合物は、前記骨格の具体例である化合物(41)であり、下記(g-1)で示される構造を有する。又、実施例、比較例に用いた各光酸発生剤及び有機塩基性化合物を以下に示す。

【0193】

【化68】



【0194】レジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパー（NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表Cに示す。

【0195】〔感度〕0.30μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する最低露光量を表す。

〔解像力〕0.30μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像度を表す。

【0196】〔定在波の残存〕0.30μmのラインアンドスペースのマスクパターンで得られたレジストパターンの側壁を走査型電子顕微鏡により観察し、下記の4段階評価を行った。

○：定在波が全くなく、パターン側壁がきれいな場合

△：定在波が若干みられるか、あるいはパターン側壁に

凹凸が見られる場合

×：定在波が明らかに確認できる場合

××：定在波が非常に強く確認できる場合

【0197】〔現像欠陥〕6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで130℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1:3）のテストマスクを介してNikonステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を130℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数（KLAによる現像欠陥）を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。SEMで確認して、下記の3段階評価を行った。

○：全く認められないか、1～2個レベルで確認される場合

△：10個以下程度確認される場合

×: 10個を上回る数を確認される場合
【0198】

*【表4】

*

表 - C

	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μm)	エッジラフネス (nm)	KLAによる 現像欠陥
実施例				
1	25	0.24	2.9	○
2	22	0.26	3.0	○
3	22	0.25	3.0	○
4	20	0.25	3.0	○
5	24	0.26	2.9	○
6	20	0.26	2.8	○
7	20	0.25	3.0	○
8	19	0.24	2.9	○
9	23	0.25	2.8	○
10	21	0.25	3.0	○
11	20	0.26	2.9	○
12	19	0.24	3.0	○
13	20	0.25	3.0	○
14	22	0.25	2.9	○
15	22	0.24	2.9	○
16	21	0.24	3.1	○
17	21	0.25	2.8	○
18	23	0.25	3.1	○
19	22	0.24	3.0	○
20	21	0.26	2.9	○
21	24	0.25	2.8	○
22	22	0.25	3.0	○
23	21	0.25	2.9	○
24	20	0.24	3.1	○
25	22	0.25	3.0	○
26	21	0.24	2.9	○
27	23	0.26	3.0	○
28	22	0.24	2.9	○
29	25	0.25	3.0	○
30	19	0.24	2.9	○
31	22	0.25	3.0	○
32	20	0.25	3.0	○
33	21	0.24	3.1	○
34	21	0.25	3.1	○
35	24	0.25	3.0	○
36	22	0.24	2.9	○
37	23	0.24	3.0	○
38	21	0.25	2.9	○
39	24	0.24	3.0	○
比較例				
1	24	0.26	10.2	×
2	21	0.27	9.8	×
3	29	0.26	12.1	×

【0199】表-Cの結果から明かなように、各実施例のポジ型フォトリソ組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトリソ組成物は、エッジラフネスが非常に悪く、現像欠陥に劣るものであった。

※

※【0200】

【発明の効果】本発明のポジ型フォトリソ組成物は、現像欠陥が良好であり、LER（ラインエッジラフネス）が非常に良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB15 AB16 AC08

AD03 BE07 BE10 CB14 CB17

CB45 CB52 CB55 CC01 FA17

2H096 AA25 AA26 BA09 BA11 EA05

GA08